

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René ESCOURROU

Ingénieur-Chimiste. Docteur de l'Université
Lauréat de la Société Chimique de France

1^{re} THÈSE. — L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DANS LE VIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Juin 1925, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD . *Président.*

J. THOVERT. }
R. LOCQUIN. } *Examineurs*

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1925

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René ESCOURROU

Ingénieur-Chimiste. Docteur de l'Université
Lauréat de la Société Chimique de France

1^{re} THÈSE. — L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DANS LE VIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Juin 1925, devant la Commission d'examen



MM. V. GRIGNARD . . . *Président.*

J. THOVERT. }
R. LOCQUIN. } *Examineurs.*

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1925

UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, * O., * I., * , membre de l'Institut.

Assesseur

M. KOEHLER, * O., * I., * .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, * I. — R. DUBOIS, * , * I., * . — GÉRARD, * O., * I., *
RIGOLLOT, * , * I.

Professeurs

MM. GOUY, * O., * I. *Physique.*
DEPÉRET, * O., * I., * *Géologie.*
KOEHLER, * O., * I., * *Zoologie.*
OFFRET, * , * I., * *Minéralogie théorique et appliquée.*
LE VAVASSEUR, * , * I. *Calcul différentiel et intégral.*
DULAC, * , * I. *Mathématiques pures.*
MASCART, * , * I., * *Astronomie physique.*
GRIGNARD, * O., * I., * P. N. *Chimie générale.*
SIRE, * A. *Mécanique rationnelle et appliquée.*
COUVREUR, * , * I. *Physiologie générale et comparée.*
COUTURIER, * I., * *Chimie agricole.*
MEUNIER, * , * I. *Chimie industrielle.*
BEAUVÉRIE, * , * I., * *Botanique.*

Professeurs titulaires sans chaire

MM. VAUTIER, * I. *Physique.*
VANÉY, * , * I. *Zoologie.*
THOVERT, * , * I., * *Physique.*
LOCQUIN, * , * I. *Chimie générale.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY, * I. *Botanique.*
JOB, * A. *Chimie physique.*
PIERRON, * I. *Chimie appliquée.*
RICHE, * I. *Géologie.*
BONNET, * I. *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
ROMAN (F), * I. *Géologie agricole.*
CHIFFLOT, * I., * *Botanique.*
MAYET, * , * I. *Anthropologie.*
PELOSSE, * A. *Sériciculture.*
CLÉMENT, * I., * *Physiologie*
DONCIEUX, * I. *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, * , * I. *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

M. CLÈRE, * I.

A MON CHER MAITRE
M. LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Officier de la Légion d'Honneur
Prix Nobel, Correspondant de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'École de Chimie Industrielle

Hommage de profonde reconnaissance.

A MES PARENTS

Faible témoignage de gratitude et d'affection.

L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

DANS LE VIDE

INTRODUCTION

Il est des substances dont l'hydrogénation présente certaines difficultés. La méthode de Sabatier et Senderens, cependant si féconde en résultats, est inapplicable aux corps qui se décomposent par distillation à la pression ordinaire (et ils ne sont pas l'exception en chimie organique); elle échoue complètement, aussi, pour la réduction d'alcools éthyléniques facilement déshydratables, qui donnent, au lieu de l'alcool saturé attendu, seulement l'hydrocarbure hydrogéné correspondant.

On lui a substitué, souvent avec succès, la méthode Skita au noir de platine, la méthode de Paal au palladium, la méthode Brochet au nickel vif, et, tout récemment, le procédé à l'oxyde de platine de Voorhees et Adams, qui ont utilisé la remarque que des traces d'oxygène favorisaient l'activité du catalyseur.

Mais ces méthodes, qui constituent un progrès, ne réussissent pas, non plus, dans tous les cas. Nombreux sont les auteurs qui, dans ces dernières années, ont signalé des déshydratations ou des coupures sur le platine dont on n'est pas toujours maître de limiter l'activité :

Je n'en voudrai pour preuve que le dédoublement signalé, en 1922, par MM. Locquin et Sung ⁽¹⁾, dans l'hydrogénation des dialcoyl-éthynyl carbinols $RR'.C(OH)-C\equiv CH$, en vue d'arriver, par réduction partielle, aux alcools éthyléniques correspondants : le platine provoque la scission de la molécule avec régénération de la cétone initiale.

Nous avons indiqué, de même, une coupure cétonique dans l'hydrogénation de nos méthylhepténols sur le platine ⁽²⁾, et, pour certains termes, l'intensité de ce dédoublement est telle qu'elle rend, en raison de l'hydrocarbure gazeux qui prend naissance, excessivement pénible, sinon impossible, la réduction.

Pour remédier à ces graves inconvénients, nous avons opéré dans le vide. En vérité, l'idée n'est pas absolument nouvelle. Il existe, en effet, deux brevets de Bedford et Williams ⁽³⁾ (l'un anglais, de 1908, et l'autre américain, pris en 1910), qui revendiquent l'emploi de la pression réduite pour l'hydrogénation de l'acide oléique que l'on faisait passer en vapeur sur de la ponce nickelée, portée à 200°.

Mais cette méthode, qui n'était employée que pour faciliter la volatilisation du corps à hydrogéner, fut abandonnée, la fixation d'hydrogène étant, dans ces conditions, beaucoup moins active, et Brochet ⁽⁴⁾ lui-même, en 1914, critique cette façon d'opérer, qui, dit-il, était une erreur au point de vue de l'hydrogénation considérée en elle-même.

Devant ces résultats si peu encourageants, on n'a plus reparlé depuis de la pression réduite dans l'hydrogénation catalytique, et, peut-être, nous-mêmes, n'y aurions-nous pas songé, si nous avions connu à temps ces insuccès!

Au cours de mes recherches sur la méthylhepténone natu-

⁽¹⁾ *C. R.* (1922), 174, p. 1551.

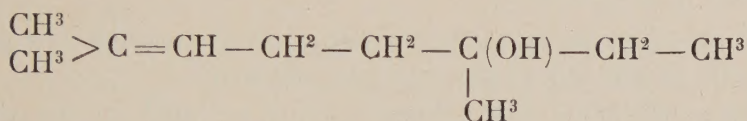
⁽²⁾ GRIGNARD et ESCOURROU, *C. R.* (1923), 176, p. 1860, et *C. R.* (1923), 177, p. 93.

⁽³⁾ Brevets n° 9112 et n° 949.954.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. Chim.* (1914), p. 556.

relle ⁽¹⁾, j'avais constaté que l'hydrogénation des méthylhepténols qui en dérivent par condensation magnésienne était très pénible sur le platine qui catalysait surtout le phénomène de dédoublement cétonique.

Je savais, d'autre part, que la méthode Sabatier et Sendereus appliquée par Enklaar ⁽²⁾ au diméthyl-2-6 octénol-2-6 :



à 300°, lui avait donné une quantité notable de diméthyl-octane à côté du diméthyl-octanol cherché. En appliquant, moi-même, cette méthode à l'homologue inférieur, le diméthylhepténol, même en opérant à température beaucoup plus basse, vers 180°, j'avais obtenu uniquement le diméthyl-2-6 heptane, c'est-à-dire que l'alcool s'était complètement déshydraté et que l'hydrogénation avait porté sur le diène correspondant.

J'opérai alors dans le vide, dans l'espoir qu'en abaissant la concentration à la surface du catalyseur j'évitais, au moins en partie, la déshydratation de mes alcools. Les résultats dépassèrent mes espérances. C'est ainsi que l'hydrogénation des méthyl, éthyl, et propylméthylhepténols, fut réalisée, comme je l'ai signalé dans ma thèse, sous un vide de 15-20 mm., vers 100°, sans provoquer la moindre déshydratation ni de dédoublement cétonique comme en présence du platine.

Ce nouveau procédé offrait l'avantage de ne pas provoquer de surchauffe, et, par suite, de polymérisations, pour les termes supérieurs bouillant très haut, puisque la réduction

⁽¹⁾ R. ESCOURROU, thèse Université de Lyon (1922). *Recherches sur la Méthylhepténone naturelle. Alcools, diènes et cyclogéraniolènes dérivés*, Lyon, A. Rey, 118 pages.

⁽²⁾ *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (1908), p. 415.

commence déjà à une température légèrement inférieure au point d'ébullition dans le vide de la substance.

En outre, dans le cas particulier de nos alcools, cette méthode était beaucoup plus rapide que celle au noir de platine, même très actif.

C'est là le point de départ de ces recherches sur l'hydrogénation dans le vide ⁽¹⁾.

Nous avons montré par quelques exemples combien ce procédé se prêtait aux hydrogénations sélectives.

La constitution des différents composés mis en œuvre a été presque toujours élucidée au moyen de l'ozone, qui s'est révélé particulièrement précieux lorsqu'on se trouvait en présence d'un mélange d'isomères.

Le présent mémoire sera divisé comme suit :

I. Technique de la méthode :

1° Appareil. Procédé; — 2° Préparation des catalyseurs.

II. Hydrogénation des méthylhepténols :

1° Synthèse de quelques alcools tertiaires éthyléniques dérivés de la méthylhepténone naturelle; — 2° Leur réduction : a) Par les procédés ordinaires : méthode au platine, méthode au nickel; b) Dans le vide : alcools tertiaires saturés; — 3° Sur la coupure des méthylhepténols dans leur réduction par les moyens ordinaires.

III. Hydrogénations sélectives :

1° Du citral; — 2° Du géraniol; — 3° Du limonène.

IV. Etude des constitutions par l'ozone :

1° Oxydations qualitatives; — 2° Oxydations quantitatives.

V. Hydrogénation catalytique des nitriles dans le vide ou nouvelle méthode de préparation des aldimines.

(1) R. ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.* (1925), p. 368 et *Parfums de France*, Grasse (avril 1925), p. 86.

Avant d'aborder cet exposé, il me reste un bien agréable devoir à remplir : c'est d'exprimer ici ma profonde gratitude à M. le professeur Grignard pour les encouragements et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches. Nulle sollicitude n'égale la sienne; aussi inspire-t-il à ses disciples un attachement particulier où se mêlent la reconnaissance, l'admiration, la joie profonde de se dévouer à lui.

A M. Moureu, professeur au Collège de France, membre de l'Institut, qui voulut bien me prendre dans son laboratoire, je garde une respectueuse gratitude; et j'unis à lui, dans ce même sentiment, M. le professeur Locquin qui, avec son esprit si averti des faits de la science moderne, ne me refusa jamais de précieux renseignements.

Je voudrais également dire toute ma reconnaissance à M. Ollivier, professeur à l'Institut de Physique de Strasbourg, ainsi qu'à M. Dufraisse, sous-directeur du Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, pour l'intérêt très affectueux qu'ils m'ont toujours témoigné.

A M. Meunier, directeur adjoint, à mes professeurs, à mes anciens chefs de travaux de l'Ecole de Chimie industrielle, je suis heureux de pouvoir adresser ici mes plus sincères remerciements.

Que les Etablissements Poulenc frères et la Société chimique des Usines du Rhône, qui ont généreusement subventionné ces recherches, reçoivent aussi l'expression de ma vive gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUE DE LA MÉTHODE

CHAPITRE PREMIER

APPAREIL. — PROCÉDÉ

L'appareil primitif était peu perfectionné, aussi des rentrées d'air inévitables mettaient rapidement le catalyseur hors d'usage, puisqu'on sait, comme l'a montré récemment Kelber ⁽¹⁾, que, même à la température de 70-80°, l'oxygène est fortement absorbé par le nickel qui est alors paralysé.

Voici finalement le dispositif que nous avons adopté. L'appareil comprend :

- 1° Un générateur d'hydrogène ;
- 2° Un purificateur ;
- 3° Un laboratoire à catalyse ;
- 4° Un condenseur.

I. Générateur. — L'hydrogène utilisé est de l'hydrogène électrolytique comprimé dans des bombes du commerce dont on règle aisément le débit au moyen d'un détendeur. Il renferme, comme impuretés, des traces d'oxygène.

II. Purificateur. — Après un barbotage dans une solution de permanganate, les petites proportions d'oxygène sont enlevées par passage dans un tube court contenant un cylindre de toile de cuivre et chauffé au rouge. A la suite se trouve un ballon tubulé qui condense la majeure partie de l'eau entraînée ; sa dessiccation s'achève au travers d'un barboteur à acide

(1) *Bull. Soc. Chim.*, mai (1924), p. 605.

sulfurique et de plusieurs tubes renfermant du chlorure de calcium concassé et de la potasse en pastilles. Tous ces tubes sont soudés entre eux et l'étanchéité de l'appareil est parfaite.

III. Appareil à catalyse. — Puis vient un compte-bulles à huile de vaseline et un autre barboteur E_1 , celui-là en dérivation, qui signale les dépressions accidentelles pouvant se produire dans l'appareil en cas d'un débit insuffisant de la bombe (l'huile de vaseline monte alors dans la boule supérieure); il permet, en même temps, de purger le purificateur en ouvrant le robinet R_1 , sans faire passer cet hydrogène impur sur le catalyseur.

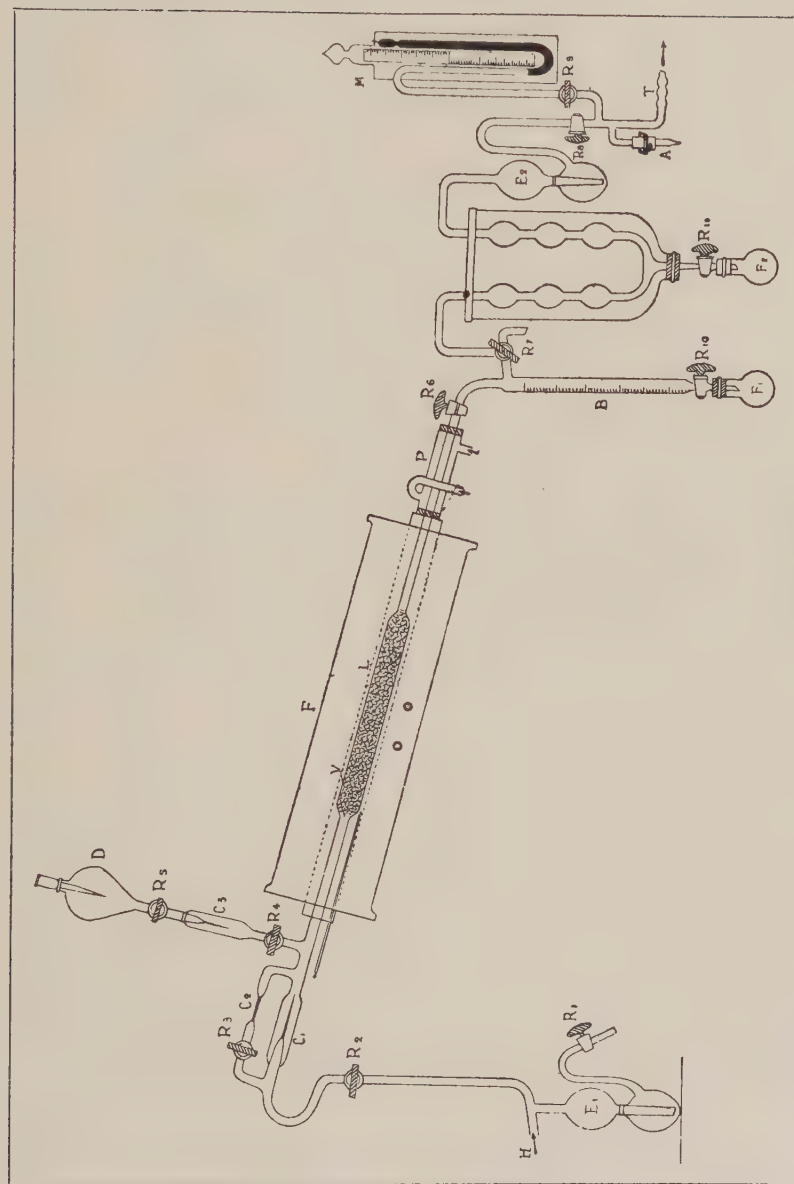
L'hydrogène est amené dans le tube à catalyse, où l'on fait le vide, au moyen de capillaires : un simple robinet ne permettrait pas, en effet, un réglage suffisant du débit gazeux :

1° Le capillaire C_1 , dont la pointe effilée a un diamètre de l'ordre du $1/100$ de mm., permet des hydrogénations sous des vides très poussés (de quelques mm.) — et peut servir, aussi, pour réaliser des déshydrogénations sur le cuivre, avec un défaut d'hydrogène.

2° Le capillaire C_2 , de l'ordre du $1/10$ de mm., en dérivation et commandé par le robinet R_3 , sert à ajouter un complément d'hydrogène, lorsqu'on opère sous des dépressions moins accentuées, ou même à la pression ordinaire.

La substance contenue dans la boule à brome est introduite, goutte à goutte, au moyen d'un capillaire C_3 de $1/10$ de mm., dont on règle le débit par le système des deux robinets R_4 et R_5 . On peut réaliser, ainsi, une addition très précise et régulière, et l'ouverture accidentelle du robinet R_4 , qui aurait le grave inconvénient de noyer le catalyseur et de le tuer par rentrée d'air, serait alors compensée par le réglage du robinet R_5 .

Le liquide, avant d'être introduit dans la boule à brome, est filtré au moyen d'une allonge convenablement étirée pour arrêter les impuretés solides qui viendraient obstruer le capillaire C_3 .



Appareil pour la catalyse dans le vide.

Le laboratoire à catalyse est constitué par un tube d'environ 25 cm. de long, étiré à ses deux extrémités et placé dans la région du four où le chauffage est à peu près uniforme. Il se divise en deux parties :

a) La chambre d'évaporation V, constituée par de la laine de verre tassée ;

b) Le tube à réaction L, dont toute la capacité est remplie par de la ponce nickelée ou platinée.

Le tout est chauffé au moyen du four électrique à une température légèrement inférieure à celle du point d'ébullition de la substance dans le vide employé. Un thermomètre, qui peut coulisser entre le laboratoire et la paroi du four, indique la température. Entre 100 et 200°, il faut retrancher 5 à 10° pour avoir la température du catalyseur.

Nous avons préféré, au début, pour avoir une évaporation plus régulière, un tortillon de toile de cuivre à la laine de verre. Mais les perturbations qu'apportait le cuivre par son action déshydrogénante, déjà très manifeste dans le vide à des températures peu élevées, venaient compliquer le phénomène, si bien que nous avons dû renoncer, dans ce cas, à l'emploi du cuivre.

IV. Appareil à condensation. — Il comprend :

1° Un petit réfrigérant P qui condense les vapeurs entraînées et évite l'échauffement du robinet R₆ ;

2° Une burette B où se rassemble la majeure partie des produits de la réaction ;

3° Un tube à boules en U disposé au centre d'une cloche tubulée que l'on remplit d'un mélange réfrigérant glace-sel, dans le cas où il se formerait des corps un peu volatils ;

4° Un compte-bulles à huile de vaseline E₂, qui renseigne sur la quantité de gaz qui sortent de la deuxième branche du tube en U, se rendant dans la canalisation de vide.

Il est possible de prélever, à n'importe quel moment, et sans casser le vide, les produits de la réaction. Il suffit de

fermer R_6 ; on met alors, au moyen du robinet à 3 voies R_7 , en communication avec l'air, à volonté la burette B ou le tube en U, et le liquide est recueilli dans les ballons F_1 ou F_2 . L'opération ne demande que quelques secondes, et, en remettant les clefs des robinets dans leur position initiale, on continue l'hydrogénation.

Un manomètre est branché sur la conduite, et l'on règle le vide produit dans l'appareil au moyen du tube effilé A et d'une pince à vis.

Un manomètre différentiel, avec un tube barométrique, placé un peu plus loin, qui n'est pas indiqué sur la figure, permet la mesure des faibles dépressions (quelques cm. de Hg.).

Toutes les parties de l'appareil sont soudées entre elles. Les fuites qui proviennent des bouchons sont ainsi complètement évitées, et avec des robinets choisis et graissés on peut réaliser des vides excellents, sans craindre la moindre rentrée d'air, condition essentielle pour la longévité du catalyseur. La nécessité de la présence de l'oxygène dans les catalyseurs au nickel, admise depuis les travaux de Willstaetter, a été, en effet, contredite en 1924 par Kelber, qui, en réduisant $Ni(CN)_2$ par l'hydrogène, a obtenu un métal très actif. Ce catalyseur se comporte entièrement comme le nickel provenant de l'oxyde. De même, Schlenck a réussi, en 1923, à préparer l'hydruure NiH_2 à partir du chlorure; c'est également un bon catalyseur fixant l'hydrogène sur beaucoup de composés non saturés. Donc, l'oxygène, non seulement n'est pas utile à son action, mais tue son activité dès la température ordinaire.

Des soudures sont faites sur place au chalumeau à main, et le remplacement d'un tube à catalyse par un nouveau ne nécessite que quelques minutes. — Il m'est agréable de rendre, ici, un hommage de respectueuse reconnaissance à M. Moureu, puisque, sur ses conseils et dans son laboratoire où j'ai fait un séjour de dix-huit mois, j'ai appris le travail du verre qui m'a permis d'aborder un tel sujet.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES CATALYSEURS

J'ai utilisé, ou bien le nickel réduit, ou l'oxyde de platine monté sur ponce. Ce dernier m'a parfois donné les meilleurs résultats; il est moins altérable et très actif.

La préparation du nickel est trop classique pour insister. Je suis parti de l'hydrate préparé à partir du nitrate par précipitation au moyen d'une solution de soude pure en quantité exactement théorique. La bouillie d'hydrate purifiée a été incorporée à de la ponce très finement granulée, puis séchée à 140° et réduite dans le tube même qui doit servir à la catalyse entre 270-290°, suivant les indications de Brunel ⁽¹⁾.

Si l'on veut conserver le catalyseur, ou l'utiliser dans un autre tube, il vaut mieux le laisser refroidir dans un lent courant de CO² pour éviter que, plus tard, au contact de l'air, ne se manifestent les propriétés pyrophoriques du métal; on l'immerge ensuite dans l'alcool.

Il y a souvent intérêt à se servir de ponce granulée aussi finement que possible. J'ai obtenu d'excellents résultats avec de la ponce dont la grosseur des grains dépassait à peine celle d'une tête d'épingle. On l'obtient aisément par concassage de morceaux plus gros. On se débarrasse de la poudre au moyen d'un tamis très fin; un autre tamis d'un numéro supérieur permet l'élimination des grains de trop gros diamètre.

L'oxyde de platine a été employé, pour la première fois, par Voorhees et Adams ⁽²⁾, en 1922, mais pour des hydrogénations en milieu liquide. J'ai pensé qu'il pourrait être inté-

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.* (1905) [8], p. 205.

⁽²⁾ *Am. Chem. Soc.* (1922), p. 1397.

ressant de généraliser son emploi en système gazeux, en prenant de la ponce finement granulée comme support. Son activité a été dans ces conditions excellente.

Voici la façon de le préparer :

A une solution d'acide chloroplatinique correspondant à 2 gr. de Pt. dans 10 cm³ d'eau, on ajoute environ 40 gr. de nitrate de soude. On chauffe doucement jusqu'à évaporation de l'eau, puis fusion complète du mélange, qui a lieu vers 300°. On continue la fusion en agitant jusqu'à ce que l'on ne constate plus de dégagement sensible des vapeurs brunes des oxydes d'azote, ce qui demande environ un quart d'heure. Une poudre brunâtre s'est alors précipitée dans le mélange en fusion. On laisse refroidir la masse et on la traite par environ 100 cm³ d'eau; on lave le précipité par décantation. Il est préférable de ne pas filtrer, une partie de l'oxyde étant entraînée dans le filtrat. Il vaut mieux plaquer le précipité sur un tube par centrifugation et laver jusqu'à disparition complète du nitrate.

Pour le montage sur ponce, on remet l'oxyde en suspension dans l'eau; on ajoute de la ponce très finement granulée et on évapore à siccité au bain-marie. Il est indispensable, pour avoir une bonne répartition de l'oxyde sur la ponce, d'agiter constamment pour éviter que l'oxyde de platine se dépose au fond de la capsule.

Régénération du catalyseur (*Cas d'encrassement*). — J'ai constaté un phénomène d'empoisonnement dû à l'adsorption sélective de certains produits de la réaction qui recouvrent ainsi la surface catalytique.

Dans l'hydrogénation des nitriles, en particulier, cet empoisonnement se fait avec une intensité telle qu'il compromet rapidement la vie du catalyseur, et il était très important d'y remédier.

J'ai réussi, dans certains cas, à régénérer complètement l'oxyde de platine, en provoquant sur sa surface une réaction catalytique avec le poison lui-même. Il suffit de nettoyer le

catalyseur à froid par des lavages à l'éther qui enlèvent la majeure partie des goudrons. On termine en brûlant les dernières traces, par passage d'oxygène pur sur le catalyseur à 300°, qui devient aussitôt apte à de nouvelles opérations.

Cet encrassement par les goudrons est un phénomène d'empoisonnement réversible qui résulte d'une adsorption faible, et la température de 300° à laquelle il faut porter le catalyseur pour empêcher le poison de le recouvrir n'est pas suffisante pour provoquer une perte de sa surface active par « sintering » ou coagulation.

Remarque sur l'activation du catalyseur. — J'ai essayé d'activer le catalyseur en le portant, après isolement convenable, à un potentiel d'environ 4.000 volts, ou bien en le faisant traverser par un courant.

A cet effet, j'ai utilisé un tube à effluves, constitué par une enveloppe de verre, cylindrique, étirée à ses deux extrémités où se trouvaient soudées deux électrodes en platine, reliées à un faisceau de fils de cuivre soudés dans de fines baguettes de verre placées dans toute la longueur de l'enveloppe. Normalement, l'effluve devait éclater entre ces petits tubes portés, deux à deux, à des potentiels différents. Le catalyseur monté sur ponce excessivement fine avait été tassé dans les vides intertubulaires.

Dans l'hydrogénation du géraniol, alors que dans le vide il se forme, comme nous le verrons plus loin, uniquement du citronellol, dans les mêmes conditions, mais, le catalyseur étant porté à un potentiel de 4.000 volts, j'ai obtenu un peu d'hydrocarbure complètement saturé, c'est-à-dire du diméthyl-2-6 octane.

Néanmoins, les résultats n'ont pas été suffisamment différents pour permettre de tirer une conclusion précise. Mais peut-être avec une source de 50 ou 100.000 volts, que nous n'avions pas à notre disposition, aurait-on pu observer une activation beaucoup plus nette.

Nous pouvons seulement dire que le passage d'un courant alternatif, ou l'élévation du potentiel du catalyseur, semblent augmenter son activité. D'ailleurs, une publication toute récente⁽¹⁾, que nous ne connaissions pas encore lors de nos premiers essais, montre la possibilité d'accélérer la catalyse du gaz tonnant, en présence de Pt, par le courant alternatif qui active le catalyseur de façon d'autant plus prononcée que l'intensité et le voltage sont plus élevés; la fréquence du courant entre 50 et 1.000 périodes paraît être sans influence sensible.

(¹) K.-A. HOFFMAN et A. DOLDE, *Ber.* (déc. 1924), 57, p. 1969, ou *Bull.*, extraits (février 1925), p. 217.

DEUXIÈME PARTIE

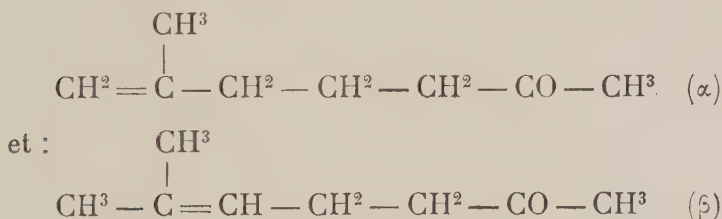
HYDROGÉNATION DES MÉTHYLHEPTÉNOLS ⁽¹⁾

CHAPITRE PREMIER

SYNTHÈSE DE QUELQUES ALCOOLS TERTIAIRES ÉTHYLÉNIQUES DÉRIVÉS DE LA MÉTHYLHEPTÉNONE NATURELLE

Ces alcools qui présentent l'enchaînement fondamental que l'on rencontre chez la plupart des composés terpéniques aliphatiques ont été obtenus par action des organomagnésiens sur la méthylhepténone naturelle.

J'ai employé, dans ce but, des méthylhepténones de différentes provenances ⁽²⁾ : produit d'hydrolyse du citral par CO^3K^2 à 10 0/0; composé naturel séparé directement de l'essence de lemon-grass par distillation fractionnée, sous pression réduite; et aussi, résidus de la fabrication de la pseudo-ionone. Ces différents produits, à la vérité, ne sont pas absolument identiques; ce sont des mélanges en proportions variables des deux formes (α) et (β) :



⁽¹⁾ Cette dénomination ne saurait évidemment convenir pour la nomenclature. Nous ne l'employons que par simplification et pour rappeler l'origine de ces alcools.

⁽²⁾ Ces matières premières m'ont été gracieusement fournies par les Eta-

mais dans lesquels prédomine toujours fortement la forme (β).

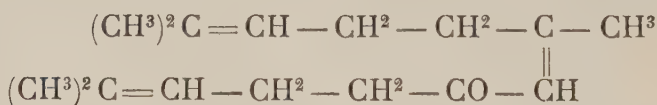
J'indiquerai, d'ailleurs, dans un prochain chapitre, l'étude de ce mélange au moyen de l'ozone.

Les réactions ont été conduites selon la technique donnée par M. Grignard ⁽¹⁾, et qui est devenue trop classique pour être rappelée ici. J'ai ainsi obtenu les alcools prévus avec des rendements très satisfaisants. Ce sont des liquides incolores, d'odeur agréable, mais peu accentuée. Leur caractère non saturé est mis en évidence par la coloration rouge qu'ils donnent à froid avec l'acide sulfurique concentré, la décoloration du permanganate et l'absorption du brome.

Au-dessus des alcools, on trouve fréquemment, en petite quantité, un liquide jaunâtre, bouillant à 163-164° sous 12 mm. Il a donné à l'analyse :

	0,2144 substance : $\text{CO}^2 = 0,6432$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2156$	
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{26}\text{O}$
C %	81,94	82,05
H %	11,17	11,11

C'est vraisemblablement le produit de condensation de deux molécules de méthylhepténone avec élimination de H^2O . Il fournit lentement une combinaison bisulfite. Sa constitution doit être, en ne tenant compte que de la forme (β) ⁽²⁾ :



Ces alcools ne montrent qu'une faible tendance à la déshydratation. Ils ne se déshydratent convenablement pour

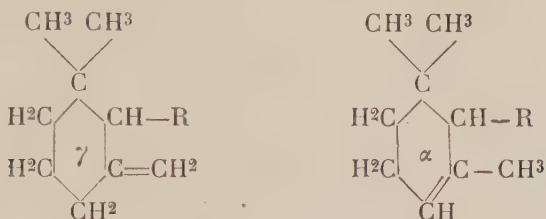
blissements Bernard Escoffier fils, de Grasse, auxquels je suis heureux d'adresser ici mes remerciements.

⁽¹⁾ Thèse doctorat, Lyon, 1901, et *Ann. Ch. et Phys.* (1901), XXIV, p. 433.

⁽²⁾ On serait tenté de lui attribuer une autre constitution, mais la formation de la combinaison bisulfite, qui est lente et ne semble pas intégrale, serait plutôt due à une faible proportion de méthylhepténone résultant d'une coupure cétonique pendant la distillation de l'alcool, et que l'analyse ne permet pas de déceler.

donner des diènes, que sous l'influence de déshydratants assez énergiques dont le meilleur est l'acide métaphosphorique, employé en gros excès, pour éviter, au cours de l'opération, la prédominance de l'acide pyrophosphorique qui catalyse la cyclisation.

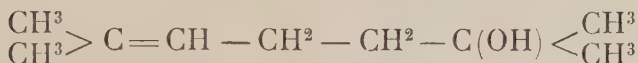
Au contraire, si on les chauffe vers 150° , avec de l'acide oxalique anhydre, il y a simultanément déshydratation et cyclisation, et l'on obtient des cyclogéraniolènes, mélanges des deux isomères (γ) et (α) :



dont l'étude a été faite dans ma thèse d'Université (*loc. cit.*).

Diméthyl-2-6 Heptène-2 Ol-6

Ou : Methyl méthylhepténol.



Ce terme avait déjà été préparé par Ph. Barbier ⁽¹⁾, puis par Sand et Singer ⁽²⁾ et par Harries et R. Weil ⁽³⁾. Je l'ai obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la méthylhepténone naturelle. C'est un liquide d'odeur un peu moins agréable que celle de la méthylhepténone.

Analyse. — Matière : 0,1790 ; $\text{CO}^2 = 0,4962$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2018$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}$
C^0/o	75,61	75,98
H^0/o	12,53	12,67

⁽¹⁾ *C. R.* (1899), 128, p. 110. Ce fut la première synthèse révélant les aptitudes spéciales du Mg.

⁽²⁾ *Ber.* (1902), 35, p. 3183.

⁽³⁾ *Ber.* (1904), 37, p. 845.

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$d_{10.5} = 0,8564 \quad n_D^{10} = 1,45197$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 44,73 \\ \text{Calculé.} & . & . & 44,655 \end{cases}$$

ETHER ACÉTIQUE. — Il se forme par chauffage de l'alcool pendant dix heures à 140-150°, avec un excès d'anhydride acétique. Le produit est lavé à l'eau, décanté et rectifié. Il passe à 184-186° sous 740 mm.

C'est un liquide incolore, d'odeur douce, agréable et légèrement terpénique.

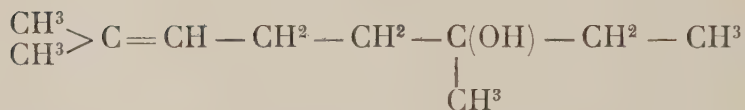
Ses constantes physiques sont :

$$d_{11} = 0,883 \quad n_D^{11} = 1,4423$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 55,17 \\ \text{Calculé.} & . & . & 54,812 \end{cases}$$

Diméthyl-2-6 Octène-2 Ol-6

Ou : *Ethyl méthylhepténol.*



L'action de la méthylhepténone sur l'éthylbromure de magnésium conduit à cet alcool.

On recueille dans une première rectification ce qui passe entre 93-96° sous 16 mm. Une nouvelle distillation donne l'alcool pur bouillant à 92°5 sous 13 mm.

J'ai déterminé en outre : $Eb_{736} = 197^\circ$, sans décomposition.

Le rendement en alcool pur atteint 82 0/0, soit sensiblement le double de celui obtenu par Enklaar ⁽¹⁾.

Je n'ai pas retrouvé, comme cet auteur, de la méthylhepténone inaltérée, mais j'ai isolé vers 172-174° sous 18 mm., un peu de di-méthylhepténone.

(1) *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1908), p. 415.

Le diméthyl-2-6 octène-2 ol-6 est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faible, mais agréable, rappelant le thym.

Analyse. — Matière : 0,1715; $\text{CO}^2 = 0,4820$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1988$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$
C^0/o	76,66	76,92
H^0/o	12,88	12,82

On a en outre :

$$n_D^{15} = 1,45658 \quad d_{17} = 0,8572$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 49,53 \\ \text{Calculé.} & . & . & 49,258 \end{cases}$$

ETHER ACÉTIQUE. — Je l'ai obtenu en chauffant ce décénol avec l'anhydride acétique en excès, pendant six heures, au bain d'huile, à 140-150°. L'étherification est accompagnée d'une faible déshydratation et la séparation de l'hydrocarbure engendré est facile en raison de la différence des points d'ébullition

Cet acétate est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur douce et agréable de fleurs.

Il bout à 105-107° sous 18 mm. Redistillé à nouveau, il passe intégralement à 214° sous 738 mm, sans décomposition.

L'analyse montre que l'éthérification de l'alcool est complète.

Analyse. — Matière : 0,1970; $\text{CO}^2 = 0,5244$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2001$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^2$
C^0/o	72,59	72,72
H^0/o	11,28	11,11

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{12} = 0,8841 \quad n_D^{15} = 1,44606$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 59,73 \\ \text{Calculé.} & . & . & 59,415 \end{cases}$$

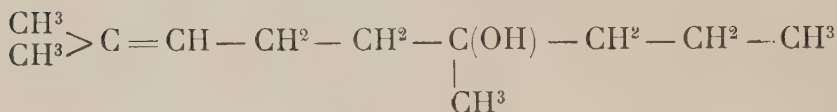
ETHER BROMHYDRIQUE. — En vue de préparer l'éther bromhydrique de cet alcool sans toucher à la liaison éthylénique, j'ai

utilisé la méthode de Norris⁽¹⁾, qui consiste à distiller l'alcool avec la solution aqueuse, à point d'ébullition fixe, d'un acide halogéné. Mais cette méthode, dans le cas des méthylhepténols tertiaires, ne m'a pas donné de bons résultats. Ainsi, avec le diméthyl octénol j'ai séparé une huile d'odeur irritante et qui perd constamment de l'acide bromhydrique à l'air.

En diminuant la durée du chauffage, l'huile obtenue était légèrement colorée en rose et d'odeur fruitée agréable⁽²⁾; mais, en aucun cas, je n'ai obtenu un produit défini. Un traitement à la pyridine m'a permis de passer à l'hydrocarbure éthylénique correspondant.

Diméthyl-2-6 Nonène-2 Ol-6

Ou : Propyl méthylhepténol.



Il résulte de l'action de la méthylhepténone sur le bromure de propylmagnésium.

A la rectification, on isole, à 102-103° sous 13 mm., l'alcool pur, avec un rendement de 85⁰/₀, si l'on évite de porter l'éther à l'ébullition pendant la formation du magnésien, comme l'a indiqué Leroide⁽³⁾, pour ne pas produire des quantités importantes de propane et de propylène.

Ce propyl méthylhepténol est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur rappelant faiblement la méthylhepténone.

L'acide sulfurique concentré, à froid, le colore en rouge. Si l'on chauffe, même légèrement, on perçoit l'odeur de l'anhydride sulfureux, indice d'une décomposition profonde.

⁽¹⁾ *Am. Chem. Journ.* (1907), 38, p. 627.

⁽²⁾ Verley signale que les acides halogénés donnent déjà avec la méthylhepténone des odeurs fruitées de framboise. On peut se demander si l'odeur ne serait pas due ici à la même cause, la cétone résultant, dans ce cas, d'une coupure partielle de l'alcool sous l'influence de l'hydracide.

⁽³⁾ Thèse doctorat, Paris (1921).

Analyse. — Matière : 0,1677 ; $\text{CO}^2 = 0,4777$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1891$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}$
$\text{C}^0/\text{o}.$	77,68	77,64
$\text{H}^0/\text{o}.$	12,53	12,94

Ses constantes sont les suivantes :

$$d_{44} = 0,8592 \quad n_D^{44} = 1,45727$$

Réfraction moléculaire : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé.} \quad . \quad . \quad 53,92 \\ \text{Calculé.} \quad . \quad . \quad 53,861 \end{array} \right.$

Helferich et Gehrke ⁽¹⁾, qui ont préparé cet alcool, alors que notre étude était déjà commencée, lui attribuent un point d'ébullition sensiblement différent. Cependant, les autres constantes montrent qu'il s'agit bien du même corps. Voici, en regard, leurs constantes et les miennes :

	Pts d'ébullition	Densité	Indice	RÉFRACTION MOLÉCULAIRE	
				Trouvé	Calculé
Helferich et Gehrke .	$\text{Eb}_{10} = 112-113^\circ$	$d_4^{48} = 0,8445$	$n_D^{48} = 1,4500$	54,17	54,05
Escourrou .	$\text{Eb}_{13} = 102-103^\circ$	$d_{44} = 0,8592$	$n_D^{44} = 1,45727$	53,92	53,861 ⁽²⁾

ETHER ACÉTIQUE. — Il ne se fait qu'incomplètement par chauffage de l'alcool avec un excès d'anhydride acétique ; il faut ajouter un peu d'acétate de soude fondu et chauffer à 170° pendant neuf heures.

Il se présente alors sous forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable, citronnée, bouillant à $112-113^\circ$ sous 13 mm.

⁽¹⁾ Ber. (nov. 1921), p. 2640.

⁽²⁾ Tous les indices de réfraction indiqués dans ce Mémoire ont été pris avec le réfractomètre de Pulfrich, et la réfraction moléculaire calculée selon la formule de Lorentz et Lorenz : $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D}$ et avec les incréments d'Eisenlohr. (*Ph. Ch.*, LXXV (1911), p. 605 ; et Eisenlohr, *Molekularrefraktion und dispersion*, 1912), Verlag von F. Enke, Stuttgart.

Le rendement est assez faible, et, outre un peu d'alcool non étherifié, on sépare une petite quantité de méthylhepténone souillée par des produits acétiques, et qui résulte d'une réaction de coupure sur laquelle nous reviendrons.

Analyse. — Matière : 0,2230 ; $\text{CO}^2 = 0,6048$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2998$, d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{24}\text{O}^2$
C	73,97	73,58
H	14,94	15,09

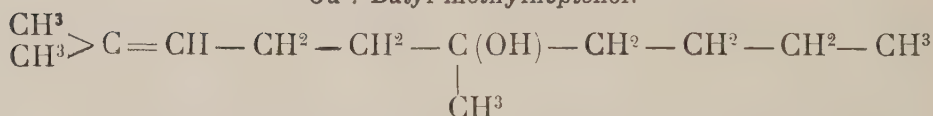
J'ai déterminé en outre :

$$d_{10} = 0,8863 \quad n_D^{10} = 1,45247$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 64,59 \\ \text{Calculé.} & . & . & 64,015 \end{cases}$$

Diméthyl-2-6 Décène-2 Ol-6

Ou : Butyl méthylhepténol.



L'action de la méthylhepténone naturelle sur le magnésien du bromure de butyle normal conduit à ce nouvel alcool.

A la distillation, je l'ai isolé à 95-96° sous 5 mm.

Sous 12 mm., il bout à 119°, mais il vaut mieux le distiller sous un meilleur vide. Le rendement dépasse 65 %.

Analyse. — Matière : 0,2019 ; $\text{CO}^2 = 0,5782$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2381$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}$
C %	78,10	78,26
H %	13,10	13,04

Ce diméthyl décénol se présente comme un liquide incolore, d'odeur légèrement piquante, peu agréable.

Il possède les constantes suivantes :

$$d_{10^{25}} = 0,8603 \quad n_D^{10} = 1,45997$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 58,1 \\ \text{Calculé,} & . & . & 58,46 \end{cases}$$

ETHER ACÉTIQUE. — L'éthérification est assez pénible, car elle est lente et s'accompagne du dédoublement de l'alcool.

Néanmoins, j'ai pu obtenir l'éther acétique en chauffant l'alcool à 150-160°, pendant cinq heures, avec un excès d'anhydride acétique.

Il constitue un liquide incolore, mobile, d'odeur faible, bouillant à 122-123° sous 13 mm.

Il donne à l'analyse les chiffres suivants :

Analyse. — Matière : 0,1846 ; $\text{CO}^2 = 0,5040$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1900$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}^2$
C %	74,46	74,33
H %	11,43	11,50

Ses constantes sont :

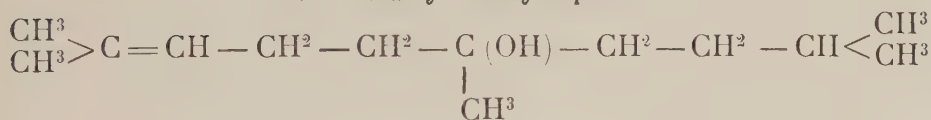
$$d_{10^5} = 0,8903 \quad n_D^{41} = 1,45177$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 68,45 \\ \text{Calculé.} & . & . & 68,621 \end{cases}$$

Ces exemples d'éthérification montrent nettement que nous avons bien affaire aux carbinols prévus par la théorie.

Triméthyl-2-6-9 Décène-2 Ol-6

Ou : *Isoamyl méthylhepténol.*



L'action de l'isoamylbromure de magnésium sur la méthylhepténone est modérée ; on ne perçoit pas de réaction apparente, et c'est seulement après deux jours de contact et un chauffage de plusieurs heures que j'ai procédé à l'hydrolyse.

Après traitement habituel, j'ai séparé à 123-124° sous 14 mm. l'alcool attendu avec un rendement qui atteint 70 % de la théorie.

C'est un liquide incolore, pas très mobile, d'odeur assez douce. Voici les résultats de l'analyse :

Analyse. — Matière ; 0,1930 ; $\text{CO}^2 = 0,5562$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2266$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{18}O$
C $\frac{0}{100}$	78,61	78,78
H $\frac{0}{100}$	13,05	13,13

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$d_{44} = 0,8566 \quad n_D^{1005} = 1,45657$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 62,91 \\ \text{Calculé.} & . & . & 63,067 \end{cases}$$

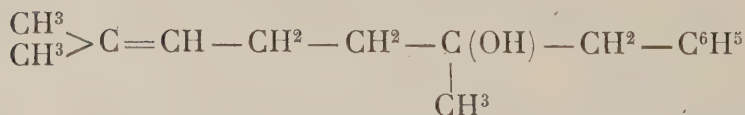
J'ai essayé de préparer l'éther acétique de cet alcool. En le soumettant, comme ses homologues inférieurs, à l'action de l'anhydride acétique, j'ai constaté encore l'éthérification, mais, même après dix heures de chauffage à 180-190°, elle est faible et le voisinage des points d'ébullition de l'alcool et de son éther ne m'a pas permis de l'isoler à l'état de pureté : il donne constamment une teneur trop élevée en carbone.

En chauffant l'alcool trente heures à 170° avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, je n'ai obtenu que l'hydrocarbure de déshydratation.

Même en appliquant la technique de Freundler⁽¹⁾ qui, dans bien des cas, a donné de meilleurs résultats, et qui consiste à introduire l'alcool dans un mélange de pyridine et de chlorure d'acétyle, je n'ai abouti qu'à un échec.

Benzyl-6 Méthyl-2 Heptène-2 Ol-6

Ou : Benzyl méthylhepténol.



La combinaison de la méthylhepténone avec le chlorure de benzylmagnésium n'est pas très violente.

A la rectification, on isole :

1° Au-dessous de 80° sous 12 mm. de la méthylhepténone ;

(1) Bull. Soc. Chim. (1904), p. 616.

2° De 130 à 140° sous 6 mm. du dibenzyle impur, qui, rectifié à nouveau, passe à 127-132°; il se prend aussitôt en masse et les cristaux purifiés entre des doubles de papier filtre fondent à 51°; je l'ai caractérisé, en outre, par son point d'ébullition et son analyse.

3° A 146-147° sous 7 mm., on isole un produit qui réagit nettement sur un magnésien, indice de la présence d'une fonction active. C'est le méthyl benzyl hepténol avec un rendement de 45 %.

C'est un liquide visqueux, légèrement coloré en jaune, d'odeur agréable, très douce et légèrement citronnée.

Sous 10 mm., il bout à 153-154°.

Il donne à l'analyse les chiffres suivants :

Analyse. — Matière : 0,2152; $\text{CO}^2 = 0,6517$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1946$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{22}\text{O}$
C %	82,60	82,57
H %	10,05	10,09

Refroidi à — 5°, il ne cristallise pas.

L'essai à la perle de cuivre montre qu'il contient encore une trace de produit chloré dont il est facile de le débarrasser en le chauffant avec un peu de potasse alcoolique.

Ses constantes sont les suivantes :

$$d_{10,5} = 0,9654 \quad n_D^{10} = 1,52632$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé . . . } 69,34 \\ \text{Calculé . . . } 68,986 \end{cases}$$

Bien que les résultats de l'analyse concordent absolument avec la théorie, j'ai reconnu que cet alcool est très légèrement souillé par une substance qui possède le même point d'ébullition. Pour isoler cette impureté, j'ai déshydraté l'alcool de façon à le transformer en hydrocarbure bouillant plus bas.

J'ai alors séparé à 130°, sous 4 mm., un corps qui a cristallisé aussitôt. Purifié, il fond à 115°.

Il répond à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{12}$.

Analyse. — Matière: 0,0542; $\text{CO}^2 = 0,1850$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0336$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{12}$
C %	93,08	93,30
H %	6,88	6,70

C'est du stilbène: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}^6\text{H}^5$.

C'est vraisemblablement le magnésium qui, réagissant à la façon du sodium dans la réaction de Fittig sur le chlorure de benzyldène, impureté fréquente du chlorure de benzyle, a provoqué sa formation. Comme il absorbe le brome en solution chloroformique en quantité sensiblement théorique, je ne pense pas avoir de dicrésyle, dont la présence se manifesterait d'ailleurs par une dépression dans le point de fusion.

Si l'on essaie de distiller le méthyl benzyl hepténol à la pression ordinaire, il se décompose, et l'identification des corps qui prennent ainsi naissance sera décrite plus loin.

Il ne m'a pas été possible de préparer l'éther acétique de cet alcool. Il a résisté à l'anhydride acétique six heures à 160° , mais il ne s'est pas déshydraté.

Par la méthode Bertram, c'est-à-dire en le chauffant avec deux parties d'acide acétique et 0,1 d'acide sulfurique à 50% vers 130° , pendant douze heures, je n'ai réussi qu'à provoquer une coupure de la molécule; une faible partie de l'alcool était encore inaltérée.

Suivant alors la technique indiquée par Houben⁽¹⁾, j'ai transformé l'alcool en dérivé magnésien de la forme $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X}$ et j'ai fait réagir sur cette combinaison un excès de chlorure d'acétyle. L'éthérification n'a pas eu lieu et j'ai provoqué une déshydratation partielle de l'alcool.

(¹) *Ber.* (1906), 39, p. 1736.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DES MÉTHYLHEPTÉNOLS

I. PAR LES PROCÉDÉS ORDINAIRES

La saturation de la double liaison pouvait, semble-t-il, être effectuée normalement au moyen de deux grandes méthodes classiques, c'est-à-dire en présence du nickel ou du platine. Je les ai examinées l'une et l'autre.

1^o Méthode au platine.

Le noir de platine a été préparé par la méthode de Lœw ⁽¹⁾, qui utilise la réduction du chlorure platinique, en milieu alcalin, par le formol. La filtration est parfois extrêmement pénible ; on peut y remédier en flocculant le noir par une légère acidification chlorhydrique, ou, mieux, en l'abandonnant plusieurs heures à l'air, après l'avoir jeté sur filtre ; les eaux de lavage ne sont plus ensuite colorées en noir.

Voici le détail du mode opératoire :

Le platine est chauffé au bain-marie avec de l'eau régale. On évapore presque jusqu'à siccité. On reprend plusieurs fois par de l'eau, en maintenant une forte acidité chlorhydrique. Finalement, on évapore à sec pour éliminer complètement les produits nitreux.

On dissout le chlorure ainsi obtenu dans son poids d'eau. Pour 10 parties de sel platinique, on ajoute 15 parties de formaldéhyde à 40⁰/₀. On refroidit et on laisse tomber, goutte à goutte, une solution de 10 parties de soude dans son poids

(1) Ber. (1890), 23, p. 289.

d'eau. Il est nécessaire d'agiter constamment et d'éviter soigneusement toute élévation de température, sinon on obtient, à côté d'un noir peu actif, des grumeaux de platine. On abandonne douze heures.

On verse le tout sur un filtre, on lave pour entraîner la plus grande partie des sels, et l'on arrête le lavage dès que le liquide filtrant se colore en noir foncé. On attend cinq à six heures, et on peut alors continuer à laver. Lorsque les eaux ne donnent plus du tout la réaction du chlore, on sèche le métal dans le vide sulfurique.

Le noir est alors conservé dans l'éther anhydre.

Remarques. Précautions. — Comme il convient d'éviter soigneusement toute trace d'halogène, il est prudent, pour les dérivés du phénylbromure et du benzylechlorure de magnésium, de les débarrasser des traces de produits halogénés en les chauffant avec un peu de potasse alcoolique.

D'ailleurs, lorsque l'hydrogénation se ralentissait par suite d'un empoisonnement partiel du ferment chimique, il m'a suffi généralement d'introduire quelques décigrammes de noir pour la faire repartir, ou bien encore de laisser reposer un jour ou deux, si l'arrêt était dû à la fatigue du catalyseur.

J'ai remarqué, en outre, que, surtout dans le cas d'alcool comme solvant, il peut être avantageux, pour réactiver le catalyseur, de réchauffer le mélange en plaçant le flacon dans un bain-marie tiède, car la vitesse d'absorption croît avec la température.

J'ai constaté, enfin, qu'un noir préparé dans une atmosphère contenant une trace d'hydrogène sulfuré, sans avoir perdu complètement son activité, n'était plus apte à fournir un long travail.

J'ai utilisé comme solvant, soit l'éther, soit l'alcool méthylique; l'emploi de ce dernier ne m'a paru préférable que pour réaliser les hydrogénations en plusieurs phases; il détermine une absorption d'hydrogène moins rapide, mais plus régu-

lière; dans certains cas, il semble agir, en outre, comme « dégraissant » du catalyseur.

J'ai remarqué qu'un noir qui fonctionnait bien avec une série de substances analogues, était parfois complètement inapte à catalyser l'hydrogénation d'un corps de constitution chimique différente; cela tient, vraisemblablement, à ce qu'il retient toujours très fortement des traces de corps adsorbés que des lavages à l'éther, même répétés, ne peuvent éliminer. C'est ainsi qu'après de nombreuses hydrogénations le noir communiquait encore à l'éther l'odeur rosée du citronnellol et géraniol dont la réduction avait été réalisée longtemps auparavant.

La quantité de noir mise en œuvre était de 3 à 4 grammes. J'ai utilisé de l'hydrogène électrolytique; une trace d'oxygène semble sans influence et paraît même favorable.

Mode opératoire. Dispositif. — L'alcool éthylénique, en solution dans l'éther anhydre ou l'alcool méthylique, est introduit dans le flacon-laboratoire dont on remplace alors l'air par du gaz carbonique, pour éviter que le platine, en tombant au contact des vapeurs d'éther ou d'alcool méthylique, ne provoque, en présence d'air, une explosion.

On ajoute le catalyseur, à raison de 1 gr. environ, pour 20 à 30 gr. de méthylhepténol tertiaire. On chasse ensuite le CO_2 par de l'hydrogène, puis on agite énergiquement sous une pression d'hydrogène d'environ 1 mètre d'eau.

J'ai reconnu d'ailleurs qu'en portant la pression à 0 atm. 5 la vitesse d'hydrogénation était très notablement accrue.

L'hydrogénation est terminée lorsque l'absorption s'arrête et que la quantité d'hydrogène employé égale sensiblement la théorie.

Au cours de ces essais, j'ai dû refaire le noir deux ou trois fois, car il ne s'agissait pas d'une fatigue temporaire, et le chauffage à l'étuve vers 200° , préconisé par Vavon ⁽¹⁾ comme moyen

(1) Thèse doctorat, Paris (1913), 22.

de régénération, ne lui rendait pas ses aptitudes primitives.

L'hydrogénation est très régulière pour les premiers termes, mais, à partir du dérivé propylé, on constate que la réaction se ralentit assez vite, comme si le catalyseur était empoisonné. Il n'en est rien cependant, et il suffit, pour lui faire reprendre son activité, de renouveler l'atmosphère gazeuse du flacon.

En fait, nous nous trouvons, ici, comme au cours de la distillation, en présence du phénomène de dédoublement cétonique, sur lequel nous reviendrons dans un prochain chapitre. Il y a libération de propane ou de butane, qui empêche l'accès de l'hydrogène; pour les termes plus élevés, l'hydrocarbure séparé n'est plus gazeux et cet inconvénient disparaît.

En même temps, il se produit de la méthylhepténone que l'on peut retrouver, en nature, quand on a utilisé un catalyseur fatigué, ou à l'état complètement hydrogéné, c'est-à-dire de méthyl-2-heptanol-6, dans les cas normaux.

Une expérience complémentaire a d'ailleurs montré que ce n'est pas l'alcool saturé attendu qui se coupe au cours de l'hydrogénation.

RÉDUCTION DE L'ÉTHYL MÉTHYLHEPTÉNOL

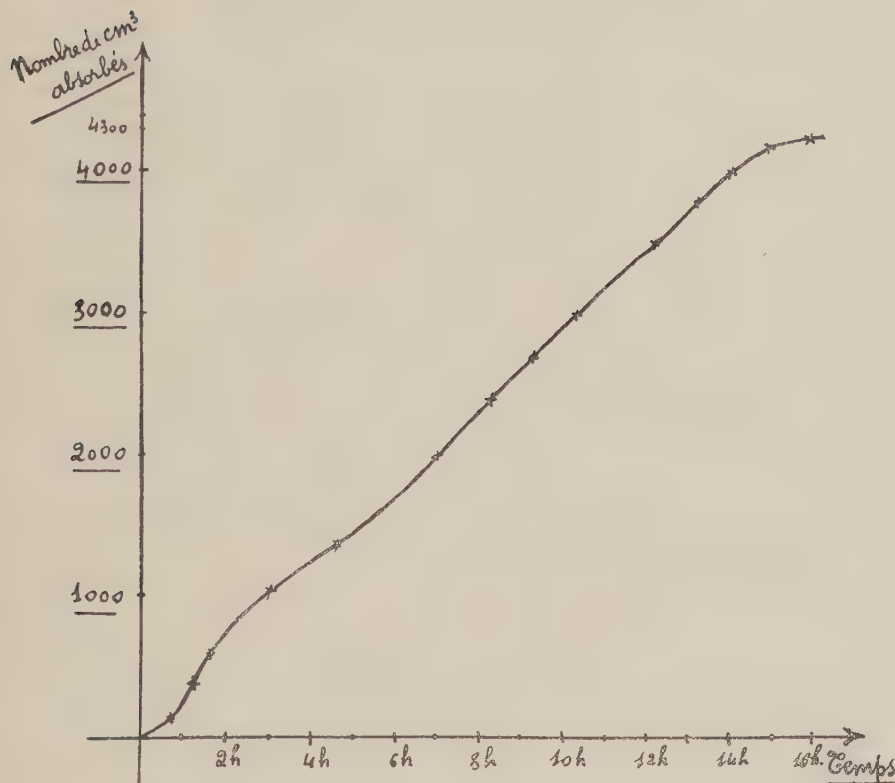
L'hydrogénation au noir de platine a porté sur 30 gr. de l'alcool éthylénique dissous dans son poids d'éther anhydre. L'arrêt de l'absorption correspondait au volume théorique.

Voici, à titre d'exemple, la marche de l'opération :

Volumes absorbés	Temps	Volumes absorbés	Temps
100 cm ³	45 minutes	2.400 cm ³	8 h. 20
400	1 h. 15	2.700	9 h. 20
600	1 h. 35	3.000	10 h. 30
960	2 h. 50	3.500	12 h. 15
1.230	3 h. 50	3.800	13 h. 20
1.370	4 h. 40	4.000	14 h. 05
1.550	5 h. 20	4.200	15 h. 05
2.000	7 h. 05	4.250	16 h.

Volume théorique = 4.307 cm³ — Poids de noir Pt. = 1 gr.

Graphique de l'hydrogénation.



Cette courbe, qui se rapproche sensiblement d'une droite, montre que, dans ce cas, l'absorption est fonction linéaire du temps.

RÉDUCTION DU PROPYL MÉTHYLHEPTÉNOL

L'absorption, bonne au début, se ralentit assez vite ; l'emploi de l'éther comme solvant m'a paru plus avantageux que l'alcool méthylique. Mais cette hydrogénation nécessite un platine très actif, qui perd assez rapidement ses propriétés.

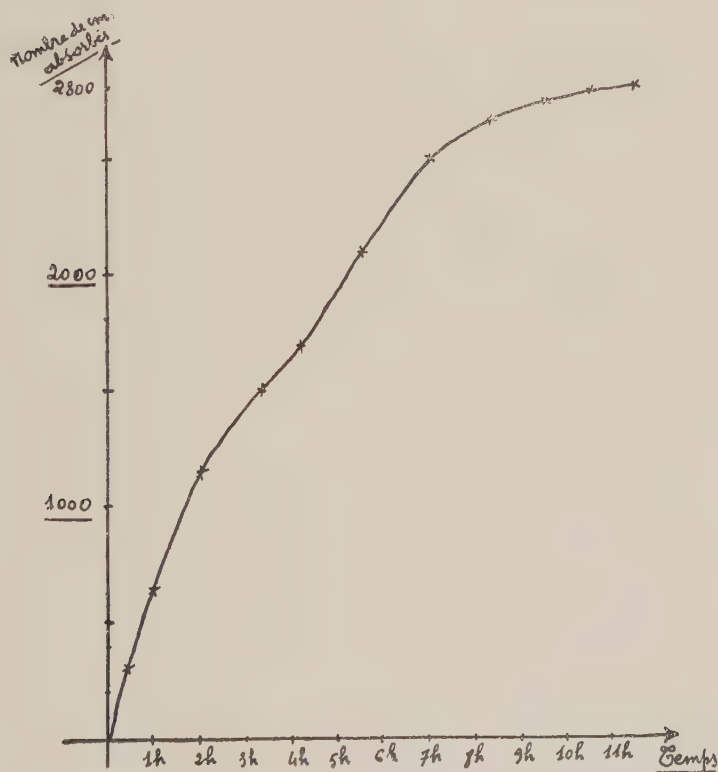
RÉDUCTION DE L'ISOAMYL MÉTHYLHEPTÉNOL

L'hydrogénation est assez régulière et s'arrête lorsque le volume d'hydrogène absorbé est égal à la théorie.

La voici résumée dans la courbe suivante :

Solvant : éther. — Poids de Pt. : 0,9 gr.

Volume théorique d'hydrogène : 2.830 cm³ pour 25 gr. d'alcool.



A la rectification, en dehors de l'alcool saturé correspondant, qui bout à 131-133° sous 20 m/m., on sépare, vers 160-

170°, une portion qui, rectifiée à nouveau, bout constamment à 165-166° sous 743 mm.

On pouvait supposer que ce liquide, d'odeur forte, était un hydrocarbure, un triméthyldécane ou un triméthyldécène, suivant qu'il s'était formé pendant l'hydrogénation, ou dans la distillation de l'alcool sous un mauvais vide.

Mais on s'aperçoit qu'il réagit fortement sur le sodium, ce qui semble indiquer la présence d'un groupement fonctionnel. J'ai trouvé en outre :

$$d_{41} = 0,8141 \quad n_D^{10} = 1,41991$$

et le calcul de la réfraction moléculaire pour l'un de ces deux corps donne des nombres complètement différents de la théorie.

Je l'ai alors identifié avec le méthyl-2 heptanol-6, dont les constantes sont les mêmes et qui a été obtenu par Clarke⁽¹⁾ par réduction de la méthyl-2 heptanone-6 au moyen du sodium, en présence d'eau. On a :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ O
Rm	40,41	40,447

et l'analyse confirme ces prévisions :

0,2211. Substance : CO² = 0,5996 ; H²O = 0,2686.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ O
C %	73,99	73,84
H %	13,51	13,84

Dans ce cas aussi, il y a donc eu coupure cétonique ; cependant, en raison de l'activité du platine, il y a eu fixation d'hydrogène sur la liaison éthylénique, ainsi que sur la fonction cétone.

(1) *Am. Soc.* (1909), 31, p. 111.

L'isopentane qui doit, en outre, prendre naissance, liquide à la température ordinaire ($Eb_{760} = 30^\circ$) et suffisamment soluble dans l'éther, ne gêne pas la réduction.

L'hydrogénation du diméthyl-2-6 décène-2-ol-6, où il m'a été possible de saisir la méthylhepténone, produit de cette réaction accessoire, est venue jeter quelque lumière sur le mécanisme de la dernière réaction. Puisque, dans ce cas, le platine, déjà fatigué, n'a pas fixé d'hydrogène sur la méthylhepténone, on peut admettre que la coupure s'effectue sur l'alcool éthylénique. Il y a donc là une influence évidente de la double liaison qui, même à distance, favorise le dédoublement. Et cela confirme mes observations antérieures sur la stabilité de ces molécules.

D'ailleurs, si l'on remet l'alcool saturé en hydrogénation sur le platine, on constate qu'il demeure inaltéré.

Il eût été intéressant de rechercher si la proximité d'une liaison éthylénique n'accentue pas cette aptitude au dédoublement cétonique en prenant par exemple l'alcool résultant de l'action du bromure de butyle normal sur la méthylhepténone synthétique, mais cela dépassait le cadre de nos recherches.

RÉDUCTION DU BENZYL MÉTHYLHEPTÉNOL

Je l'ai réalisée au moyen d'un platine pas trop actif, en solution étherée.

La réduction, régulière au début, se ralentit bientôt, et se poursuit péniblement.

L'hydrogénation au noir de platine a provoqué la saturation complète de la liaison éthylénique sans toucher aux doubles liaisons du noyau benzénique.

Mais, comme l'alcool attendu se déshydrate très facilement, même sous un bon vide, on isole, en même temps, un hydrocarbure : le benzyl-6, méthyl-2, heptène-6.

2° Méthode au nickel.

En hydrogénant les méthylhepténols tertiaires sur la ponce nickelée, vers 180-200°, on obtient, dans tous les cas, les hydrocarbures complètement saturés, résultant d'une déshydratation de l'alcool, avec hydrogénation du diène ainsi formé.

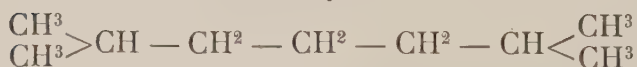
On a ainsi une méthode d'obtention des hydrocarbures saturés correspondant aux méthylhepténols tertiaires, hydrocarbures que j'ai encore pu atteindre par l'hydrogénation, soit du diène résultant de la déshydratation de l'alcool, soit du carbure monoéthylénique préparé par l'acide métaphosphorique à partir de l'alcool saturé.

Ces hydrocarbures se présentent comme des liquides très fluides, peu odorants; la saturation des liaisons éthyléniques provoque une diminution marquée de l'odeur⁽¹⁾.

Leur caractère saturé est mis en évidence par ce fait qu'ils ne fixent plus le brome et ne décolorent plus du tout une solution très diluée de permanganate.

Diméthyl-2-6 Heptane

Ou : *Diisobutylméthane*.



Si l'on essaie d'hydrogéner le diméthylhepténol sur la ponce nickelée, vers 175-185°, on recueille un mélange d'eau et d'hydrocarbure; après décantation, on sèche et on rectifie.

Tout passe à 133-134° sous 740 mm. Il n'y a pas trace d'alcool saturé. L'hydrocarbure purifié par une nouvelle distillation sur le sodium se présente comme un liquide très

(1) C'est d'ailleurs une règle assez générale. Voir Delange, *Bull. Soc. Chim.* (juillet 1922), p. 614, qui cite l'exemple de la mélilotine et coumarine, de la tétrahydro-ionone et ionone.

mobile, incolore, d'odeur faible mais agréable. Même après agitation et long contact avec une solution très étendue de permanganate, il n'y a pas la moindre décoloration. Il ne fixe pas de brome.

Analyse. — Matière : 0,1640 ; $\text{CO}^2 = 0,5064$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2310$.

	Trouvé	Calculé pour C^9H^{20}
C %	84,22	84,37
H %	15,66	15,63
$d_{11} = 0,7209$	$n_D^{1005} = 1,40672$	

Réfraction moléculaire : $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . . . 43,68 \\ \text{Calculé.} & . . . 43,529 \end{array} \right.$

Il est facile de l'identifier avec l'isobutyl-isoamyle obtenu par Wurtz par action du sodium sur un mélange d'iodures d'isoamyle et d'isobutyle ⁽¹⁾ ou avec l'hydrocarbure décrit par Skita, Ardan et Krauss ⁽²⁾ et qui se forme, à côté de l'isovalérone et du diisobutylcarbinol, dans l'hydrogénation catalytique de la phorone sur le nickel vers 235°.

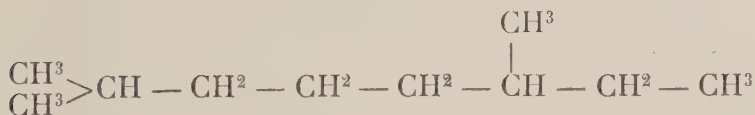
Voici d'ailleurs, en regard, les constantes données par ces auteurs, et les miennes :

Skita, Ardan

et Krauss : $\text{Eb} = 132-134^\circ$ $d_{20} = 0,7120$.

Escourrou : $\text{Eb}_{740} = 133-134^\circ$ $d_{11} = 0,7209$. $n_D^{1005} = 1,40672$.

Diméthyl-2-6 Octane



S'obtient aisément par passage du diméthyl-octénol sur la ponce nickelée, vers 200°.

J'ai préparé ce même hydrocarbure en réduisant par le

⁽¹⁾ *Liebigs Annalen* (1855), 96, p. 271.

⁽²⁾ *Ber.* (1908), 41, p. 2940.

platine le diméthyl octène (produit de déshydratation du dyméthyl octanol) en solution étherée ; mais il est nécessaire de choisir un catalyseur d'une grande activité. Ainsi un échantillon de platine ayant déjà servi ne donna lieu à aucune absorption d'hydrogène, alors qu'il était encore apte à la réduction d'autres substances.

C'est un liquide qui distille entièrement à 158-159° sous 750 mm.

Analyse. — Matière : 0,0950 ; CO² : 0,2950 ; H²O = 0,1316.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²²
C %	84,71	84,50
H %	15,39	15,50

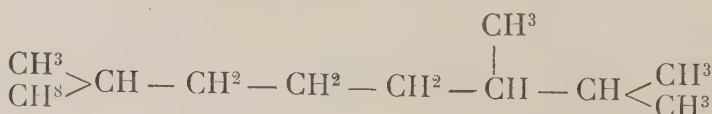
Ses constantes sont :

$$d_{44}^{20} = 0,7410 \quad n_D^{20} = 1,41611$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 48,10 \\ \text{Calculé.} & . & . & 48,132 \end{cases}$$

Il est identique au diméthyl octane obtenu par Enklaar ⁽¹⁾ dans l'hydrogénation, en présence du nickel, du géraniol, du linalol ou de l'ocimène. Il est semblable, aussi, à l'hydrocarbure identifié par Vavon ⁽²⁾ dans la réduction du citral au noir de platine, hydrocarbure que j'ai retrouvé aussi à côté du diméthyl octanol dans l'hydrogénation catalytique du géraniol à l'aide du platine, hydrogénation déjà effectuée par d'autres chimistes et en particulier par Willstätter ⁽³⁾.

Triméthyl-2-6-7 Octane



⁽¹⁾ Ber. (1908), 41, p. 2084.

⁽²⁾ Thèse doctorat, Paris (1913), p. 50.

⁽³⁾ Ber. (1908), 41, p. 1475.

Liquide d'odeur faible, ne décolorant que très lentement une solution très étendue de permanganate.

Les rendements sont peu élevés en raison de la réaction de coupure, intense pour cet alcool.

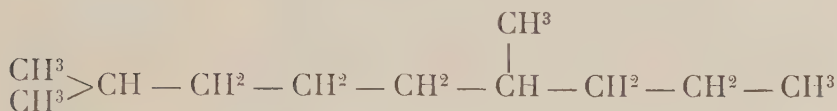
Ce triméthyl-octane, rectifié deux fois sur le sodium, bout à 173-176° sous 752 mm.

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{10^{0.5}} = 0,7637 \quad n_D^{10^{0.5}} = 1,4270$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 52,45 \\ \text{Calculé.} & . & . & 52,735 \end{cases}$$

Diméthyl-2-6 Nonane



Il se forme par hydrogénation du propyl méthylhepténol, ou du diméthyl-2-6 nonène-6, sur le nickel. Je l'ai réalisée à 210°.

Le diméthyl-2-6 nonane se présente comme un liquide mobile incolore, faiblement odorant.

Analyse. — Matière : 0,1121 : CO² = 0,3462 : H²O = 0,1540.

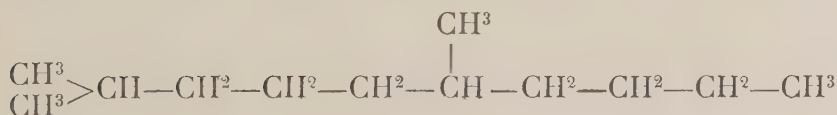
	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²⁴
C ⁰ / ₀	84,30	84,61
H ⁰ / ₀	15,28	15,39

J'ai déterminé :

$$\text{Eb}_{745} = 173-176^\circ; \quad n_D^{11} = 1,4214; \quad d_{11} = 0,7506$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 52,75 \\ \text{Calculé.} & . & . & 52,735 \end{cases}$$

Diméthyl-2-6 Décane



Le butyl méthylhepténol ou le diméthyl décadiène hydrogéné sur le nickel, à 200-205°, conduisent à cet hydrocarbure.

Il bout à 193-196° sous 752 mm.

Très mobile, incolore, à peine odorant.

Analyse. — Matière : 0,1230 ; C²O=0,3824 ; H²O=0,1678.

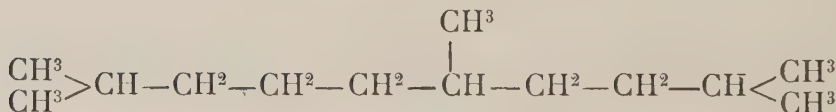
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁶
C ⁰ / ₀	84,79	84,70
H ⁰ / ₀	15,16	15,30

Il est caractérisé physiquement par les constantes suivantes :

$$d_{10^{\circ}5} = 0,7642 \quad n_D^{10^{\circ}5} = 1,42821$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 57,26 \\ \text{Calculé.} & . & . & 57,338 \end{cases}$$

Triméthyl-2-6-9 Décane



L'alcool isoamylé, hydrogéné sur le nickel, fournit cet hydrocarbure saturé.

Rectifié deux fois sur le sodium, c'est un liquide mobile, presque inodore, qui bout à 206-208° sous 745 mm.

Analyse. — Matière : 0,1426 ; CO²=0,4441 ; H²O=0,1936.

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ R ³⁸
C ⁰ / ₀	84,92	84,78
H ⁰ / ₀	15,08	15,22

Ses constantes physiques ont pour valeur :

$$d_{11} = 0,7756 \quad n_D^{11} = 1,43362$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 61,74 \\ \text{Calculé.} & . & . & 61,941 \end{cases}$$

II. DANS LE VIDE

Si l'on opère sous pression réduite, la déshydratation des alcools est alors évitée et l'hydrogène se fixe normalement sur la liaison éthylénique pour donner les alcools saturés correspondants.

Le vide avait, d'ailleurs, été déjà utilisé pour quelques réactions catalytiques, mais plutôt pour faciliter l'opération que pour modifier la nature du phénomène catalytique. Ainsi, MM. Grignard et Ch. Courtot ⁽¹⁾ n'ont pu isoler le benzofulvène et ses homologues supérieurs, qu'en réalisant la déshydratation catalytique des benzofulvanols sur l'alumine, sous une pression de 15 à 20 mm.; MM. Moureu et Mignonac ⁽²⁾ oxydent catalytiquement, sous pression réduite, les alcools peu volatils.

Pour l'hydrogénation des méthylhepténols, le dispositif d'abord employé était sensiblement différent de celui que nous avons par la suite adopté. L'alcool à hydrogéner était placé dans un petit ballon de Wurtz, chauffé au bain d'huile, et débouchant dans le tube laboratoire; sa rentrée d'air était alimentée par de l'hydrogène purifié.

Nous avons constaté, sur nos trois premiers alcools, que, sous un vide de 15 mm. environ, l'hydrogénation commence au-dessous de 90°, qu'elle est déjà très active entre 90 et 100° et que, bien plus, on peut la réaliser à la même température que sous la pression ordinaire, sans provoquer la moindre déshydratation.

Ainsi le diméthylhepténol a été transformé intégralement, à 160-170° sous 14 mm., en diméthyl-2-6 heptanol-6 (à 90-100°, la réduction porte déjà sur les trois quarts). Même

(1) *C. R.* (1915), 160, p. 501.

(2) *Bull. Soc. Chim.* (1921), p. 89.

vers 300°, dans le vide, la déshydratation de l'alcool n'est que partielle. Le propylméthylhepténol a été parfaitement réduit à 100° sous 15 mm. Le produit ainsi obtenu est identique à celui préparé par la méthode au platine.

Mais il faut remarquer qu'il ne se produit pas, ici, de dédoublement cétonique, comme en présence du platine, et que, contrairement à ce que l'on aurait pu penser, la vitesse d'hydrogénation est peu ralentie par l'emploi du vide. Elle semble d'ailleurs fonction de la surface du catalyseur que l'on peut augmenter en prenant de la ponce excessivement fine qui ne serait guère utilisable pour opérer à la pression ordinaire.

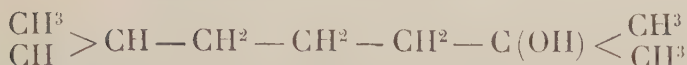
Notons, enfin, que la facilité de déshydratation catalytique de nos alcools est bien due à la double liaison, car on peut repasser sur le nickel, à la pression ordinaire et vers 180°, les alcools saturés, sans constater la moindre déshydratation.

Les alcools saturés résultant des hydrogénations précédentes sont des liquides incolores, d'odeur agréable mais peu intense; ils bouillent légèrement au-dessous des alcools éthyléniques correspondants; leurs densités et leurs indices sont un peu plus faibles.

On remarque une gradation régulière dans leurs propriétés physiques, au fur et à mesure qu'augmente la condensation en carbone. Ils se déshydratent par chauffage sur l'acide métaphosphorique, et dans les mêmes conditions que les alcools non saturés; il y a lieu de remarquer cependant que leur déshydratation exige, en général, une action beaucoup plus énergique. Même après un chauffage prolongé, on retrouve encore, parfois, un peu d'alcool inaltéré. Par contre, il n'y a pas apparition sensible de la réaction de coupure cétonique. Les hydrocarbures monoéthyléniques ainsi formés ont été décrits dans ma thèse d'Université (*loc. cit.*).

ALCOOLS TERTIAIRES SATURÉS

Diméthyl-2-6 Heptanol-6



S'obtient aisément par réduction de l'alcool éthylnique, sur le nickel, à 160-170°, et sous un vide de 14 mm.

C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur douce, agréable. Il ne décolore que lentement une solution très étendue de permanganate.

Il bout à 170-172° sous 760 mm.

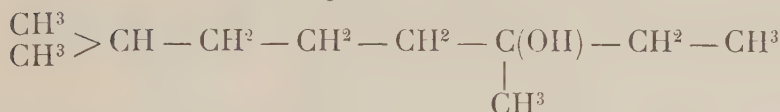
Analyse. — Matière : 0,2111; $\text{CO}^2 = 0,5812$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2565$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{O}$
$\text{C}^0/0$	75,12	75,00
$\text{H}^0/0$	13,50	13,88

Ses constantes sont :

$$\begin{array}{ll} d_{10^{\circ 5}} = 0,8162 & n_{10^{\circ 5}} = 1,42831 \\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 45,41 & \text{Calculé : } Rm = 45,050 \end{array}$$

Diméthyl-2-6 Octanol-6



Il a pu être obtenu par réduction dans le vide de l'éthyl-méthylhepténol.

A la rectification on a un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 84-85° sous 10 mm.

Le rendement atteint 97⁰/₀.

Analyse. — Matière : 0,1202; $\text{CO}^2 = 0,3331$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1506$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}$
$\text{C}^0/0$	75,70	75,87
$\text{H}^0/0$	13,94	14,01

Il est identique au tétrahydrolinalol d'Enklaar ⁽¹⁾ et semblable, aussi, au produit obtenu par MM. Barbier et Locquin ⁽²⁾ par action de l'éthylbromure de magnésium sur la méthylisohexylcétone.

$$\text{Enklaar : Eb}_{14} = 88^{\circ}5-89^{\circ} \quad d_{\frac{45}{4}} = 0,8341 \quad n_D^{45} = 1,4372$$

$$\text{J'ai trouvé : Eb}_{10} = 84^{\circ}-85^{\circ} \quad d_{44} = 0,8374 \quad n_D^{44} = 1,43773$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 49,51 \quad \text{Calculé : } Rm = 49,653$$

ETHER ACÉTIQUE. — Afin de mieux caractériser ce décanol, j'ai préparé son éther acétique, en chauffant l'alcool quinze heures, à 160°, avec un excès d'anhydride acétique.

C'est un liquide incolore, d'odeur douce et agréable de fleurs qui bout à 98-100° sous 15 mm.

Analyse. — Matière : 0,1021 ; CO² = 0,2697 ; H²O = 0,1120.

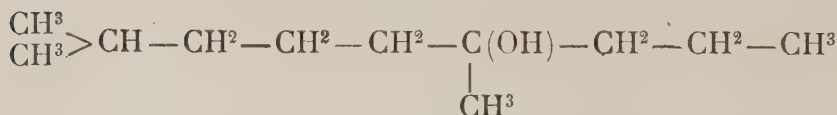
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ²
C %	72,11	72,00
H %	12,19	12,00

J'ai déterminé :

$$d_{42} = 0,861 \quad n_D^{42} = 1,42971$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 59,97 \quad \text{Calculé : } Rm = 59,810$$

Diméthyl-2-6 Nonanol-6



L'opération a pu être conduite vers 100° et sous un vide de 15 mm. Le produit ainsi obtenu était identique à celui préparé par la méthode au platine.

⁽¹⁾ *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1908), p. 415.

⁽²⁾ *Ann. Chim.* (1914), 2, p. 389.

Le liquide condensé est d'odeur fine et agréable. Il ne décolore plus sensiblement une solution très étendue de permanganate.

Il bout à 105-106° sous 16 mm.

Le rendement est de 92 %, mais, comme l'hydrogénation a porté seulement sur 20 grammes d'alcool, on peut conclure, étant donné les pertes inévitables dans le traitement, que le rendement est voisin de la théorie.

Cet alcool saturé repassé sur le nickel, à la pression atmosphérique, demeure inaltéré, ce qui met en évidence l'influence de la double liaison, même éloignée : *la saturation augmente la stabilité du carbinol.*

Les caractéristiques de cette dernière expérience étaient :

Température intérieure du tube à catalyse : 175-185°.

Température des vapeurs entraînées : 140-150°
(p = 742 mm.)

Durée de l'opération : 1 h. 1/4 pour 10 grammes d'alcool.

Analyse. — Matière : 0,1777 ; CO² = 0,5003 ; H²O = 0,2154.

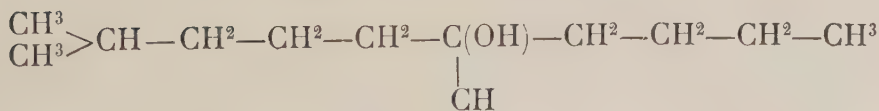
	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²⁴ O
C %	76,78	76,74
H %	13,47	13,95

On a en outre :

$$d_{41} = 0,8458 \quad n_D^{41} = 1,44917$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 54,56 \quad \text{Calculé : } Rm = 54,256$$

Diméthyl-2-6 Décanol-6



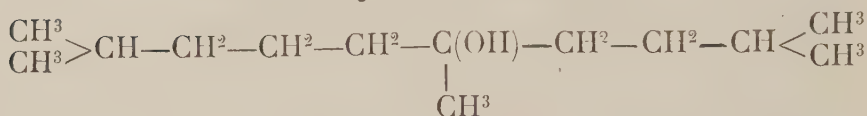
A la rectification, l'alcool saturé pur passe entièrement 115° sous 14 mm., sans résidu.

C'est un liquide incolore, peu mobile, d'odeur faible mais agréable.

Analyse. — Matière : 0,2640 ; $\text{CO}^2 = 0,7502$; $\text{H}^2\text{O} = 0,3250$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{36}\text{O}$
C^0/o	77,49	77,42
H^0/o	13,68	13,96
$d_{41} = 0,8526$	$n_D^{42} = 1,45537$	
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 59,23$	Calculé : $Rm = 58,859$	

Triméthyl-2-6-9 Décanol-6



L'alcool saturé attendu passe intégralement à 131-133° sous 20 mm. Il se présente comme un liquide incolore, assez visqueux.

Il ne donne plus de coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré et ne décolore pas le permanganate, indice de sa complète saturation.

Analyse. — Matière : 0,1614 ; $\text{CO}^2 = 0,4613$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1992$.

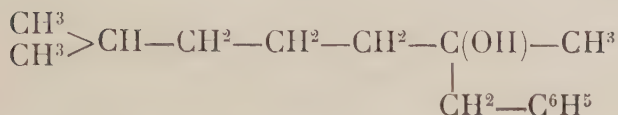
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{36}\text{O}$
C^0/o	77,94	78,00
H^0/o	13,70	14,00

Ses constantes physiques sont :

$$\begin{array}{ll} d_{41} = 0,8444 & n_D^{41} = 1,45007 \\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 63,65 & \text{Calculé : } Rm = 63,462 \end{array}$$

J'ai essayé de préparer son éther acétique. Maintenu douze heures à 150° avec un excès d'anhydride acétique, il s'est à peine éthérifié ; mais, en le chauffant vingt-heures à 180°, il s'est complètement déshydraté.

Benzyl-6 Méthyl-2 Heptanol-6



J'ai obtenu ce dernier par hydrogénation modérée, avec un platine pas trop actif, du méthylbenzylhepténol en solution éthérée.

La réduction, régulière au début, se ralentit bientôt et se poursuit péniblement.

A la rectification, on n'a pas un corps unique, mais un mélange de deux corps :

a) Le premier est du benzyl-6, méthyl-2, heptène-6, hydrocarbure de déshydratation décrit au chapitre suivant.

b) Quant à l'alcool attendu, on l'isole à peu près pur :

Il bout à 155-156° sous 12 mm.

C'est un liquide assez visqueux, incolore, d'odeur aromatique assez faible.

Analyse. — Matière : 0,2644; $\text{CO}^2 = 0,7918$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2507$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{O}$
C %	81,67	81,81
H %	10,54	10,99

J'ai déterminé en outre :

$$\begin{array}{ll} d_{42} = 0,9420 & n_D^{12} = 1,50389 \\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 69,11 & \text{Calculé : } Rm = 69,381 \end{array}$$

Cet alcool qui se déshydrate facilement doit être distillé sous un très bon vide.

Le tableau suivant permettra la comparaison des méthylhepténols tertiaires et de leurs produits d'hydrogénation.

R — Méthylhepténols

R	ÉBULLITION	DENSITÉ	INDICE	RENDEMENT pour 100
CH ³ . . .	77-78°/13 mm. 173-175°/740 mm.	d _{10,5} = 0,8564	n _D ⁴⁰ = 1,45197	85
C ² H ⁵ . . .	92,5-93°/13 mm. 197°/736 mm.	d ₁₇ = 0,8572	n _D ⁴⁵ = 1,45658	82
n—C ³ H ⁷ . .	102-103°/13 mm.	d ₁₁ = 0,8592	n _D ⁴⁴ = 1,45727	85
i—C ³ H ⁷ . .	97-98°/12 mm.	d ₁₀ = 0,8717	n _D ⁴⁰ = 1,46295	»
n—C ⁴ H ⁹ . .	95-96°/5 mm. 119°/12 mm.	d _{10,5} = 0,8603	n _D ⁴⁰ = 1,45997	65
i—C ⁵ H ¹¹ . .	123-124°/14 mm.	d ₁₁ = 0,8566	n _D ^{40,5} = 1,45657	70
C ⁶ H ⁵ . . .	144-145°/11 mm.	d ₁₀ = 0,9679	n _D ^{42,5} = 1,52316	55
C ⁶ H ⁵ —CH ² .	153-154°/10 mm.	d _{10,5} = 0,9654	n _D ⁴⁰ = 1,52632	45

R — Méthylheptanols

CH ³ . . .	170-172°/760 mm.	d _{10,5} = 0,8162	n _D ^{40,5} = 1,42831	Hydrogénation dans le vide sensiblement quantitative. Sur le platine, dédoublement cétonique partiel.
C ² H ⁵ . . .	84-85°/10 mm.	d ₁₁ = 0,8374	n _D ⁴⁴ = 1,43773	
n—C ³ H ⁷ . .	105-106°/16 mm. 205-208°/741 mm.	d ₁₁ = 0,8458	n _D ⁴⁴ = 1,44917	
n—C ⁴ H ⁹ . .	115°/14 mm.	d ₁₁ = 0,8526	n _D ⁴² = 1,45537	
i—C ⁵ H ¹¹ . .	131-132°/20 mm.	d ₁₁ = 0,8444	n _D ⁴⁴ = 1,45007	
C ⁶ H ⁵ —CH ² .	155-156°/12 mm.	d ₁₂ = 0,9420	n _D ⁴² = 1,50389	

CHAPITRE III

SUR LA COUPURE DES MÉTHYLHEPTÉNOLS

DANS LEUR RÉDUCTION PAR LES MOYENS ORDINAIRES

L'hydrogénation des méthylhepténols sur le platine est rendue difficile, particulièrement pour les termes élevés, en raison du phénomène du *dédoublement cétonique*.

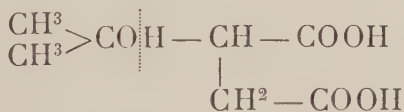
On sait depuis longtemps que certains alcools secondaires ou tertiaires, dans lesquels la fonction alcoolique est voisine d'un autre groupement suffisamment négatif, sont susceptibles, sous de faibles influences, de se dédoubler, par élimination de l'hydrogène fonctionnel avec le radical négatif, et formation simultanée d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Par exemple, l'acide ricinoléique :



donne, par distillation, l'œnanthol et l'acide undécylénique ⁽¹⁾.

Les acides alcools tertiaires fournissent des exemples nombreux. Ainsi, l'acide diatérebique :

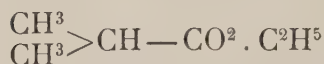


(ou son olide, l'acide térebique) se coupe par chauffage, à 160°, avec de l'eau de baryte, en donnant acétone et acide succinique ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Chem. Centralblatt* (1901), I, p. 612.

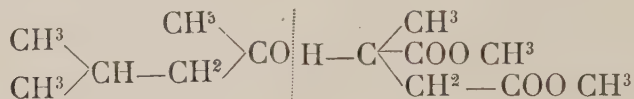
⁽²⁾ *Prost. Lieb. Ann.* (1884), 226, p. 363.

Quand on fait réagir CH^3MgI sur le diméthyl-acétate d'éthyle :



on n'obtient pas l'alcool tertiaire correspondant, mais ses produits de dédoublement ⁽¹⁾.

Les acides paraconiques de Barbier et Locquin ⁽²⁾ présentent des phénomènes analogues. Ainsi, la saponification du produit résultant de la condensation de l'isobutylbromure de magnésium avec l'acétyl pyrotartrate de méthyle :



leur a permis d'isoler de la méthylisobutylcétone et de l'acide pyrotartrique ; l'action du phénylbromure de magnésium conduit à des résultats identiques, mais on sépare alors de la méthylphénylcétone.

Kalichief ⁽³⁾ en faisant réagir les iodures organo-magnésiens sur les éthers sels des acides maloniques substitués, d'après la réaction de Grignard-Valeur, a constaté, sans s'y arrêter davantage d'ailleurs, la formation d'acétone dans la préparation de l'éther de l'acide hydroxytétraméthyl-lactique :



mais, dans le cas du glycol :



qui provient d'une réaction secondaire, il explique cette présence d'acétone par la production transitoire d'un oxyde interne, alors qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours à la

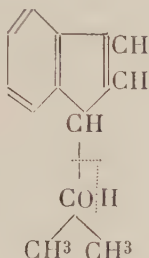
⁽¹⁾ GRIGNARD, *Ann. de Chim. et de Phys.* (1902), 27, p. 548. — LEROIDE (thèse Paris, 1921) a signalé des cas analogues.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.* (1911), p. 717.

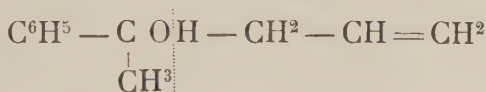
⁽³⁾ *J. Soc. phys. Chim. R.* (1911), 46, p. 427.

formation de ce produit intermédiaire hypothétique et qu'il est beaucoup plus vraisemblable d'admettre qu'elle est tout simplement la résultante de la réaction de dédoublement précitée.

Dans d'autres cas, le radical qui s'élimine est simplement un noyau hydrocarboné négatif. Ainsi, Ch. Courtot ⁽¹⁾ a observé la coupure du diméthylbenzofulvanol en acétone et indène.



Grignard et Chambret ⁽²⁾ ont également étudié la stabilité de quelques types d'alcools tertiaires, qui donnent un peu de coupure cétonique. Ainsi, le méthyl phényl allyl carbinol :



fournit un peu d'acétophénone.

Mais, en outre, M^{re} Ramart-Lucas ⁽³⁾ a montré que les alcools tertiaires du type ci-dessous, dans lesquels R₁, R₂, R₃ sont les radicaux les plus simples, CH³, C²H⁵, se dédoublent par distillation à la pression ordinaire en :



Ceci montre que l'instabilité du radical qui se détache

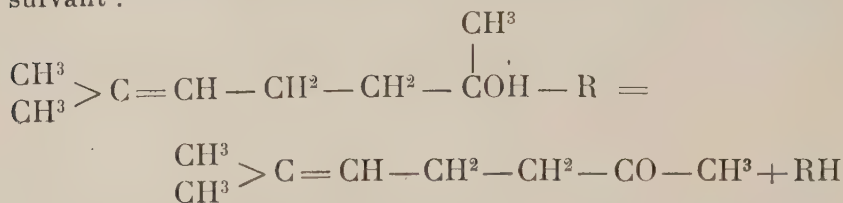
⁽¹⁾ Thèse doctorat, Nancy (1915).

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.* (1924), p. 1079.

⁽³⁾ *Ann. de Ch. et de Phys.* (1913), 30, p. 373, et *Bull. Soc. Chim.* (1924), p. 1075.

peut être conditionnée simplement par son degré de substitution.

Le cas qui nous occupe se distingue assez nettement des précédents, et même du dernier. La coupure de nos méthylhepténols tertiaires se réalise, en effet, d'après le mécanisme suivant :



Il y a constamment régénération de la méthylhepténone et élimination du radical introduit par le magnésien.

La facilité de ce dédoublement est cependant en relation directe avec la grosseur du radical R et surtout avec son degré de substitution. Très peu sensible avec les deux premiers termes ($\text{R} = \text{CH}^3$ et C^2H^5), ce phénomène devient nettement manifeste à partir du propylméthylhepténol, quand on distille à la pression ordinaire, et il augmente avec la grosseur du radical primaire.

Quand le radical est secondaire, le dédoublement devient considérable; ainsi l'isopropylméthylhepténol est décomposé pour les trois quarts environ, même par simple distillation dans un bon vide (12 mm.). On peut penser, d'après cela, que le ψ -butylméthylhepténol ne serait pas isolable par distillation.

Le phénylméthylhepténol, au contraire, qui se déshydrate si facilement, ne subit nullement le dédoublement cétonique⁽¹⁾. Mais le benzylméthylhepténol se rapproche déjà des alcools aliphatiques, car, par distillation à la pression ordinaire, il donne de la méthylhepténone et du toluène que j'ai pu caractériser par son point d'ébullition et son dérivé dinitré.

Il n'est pas douteux que la cause de ce dédoublement réside

(1) Analogie avec le méthyl phényl- γ -butényl carbinol qui ne donne que l'hydrocarbure (GRIGNARD et CHAMBRET, *Bull.* (1924), p. 1079).

surtout dans la double liaison, bien qu'elle soit déjà passablement éloignée (en γ) de la fonction alcool. En effet, les alcools saturés correspondants ne subissent plus d'une façon notable la coupure cétonique.

Ces dédoublements, qui sont catalysés, lorsqu'on hydrogène ces alcools par le platine colloïdal, peuvent être favorisés, encore, par distillation en présence d'une trace d'acide sulfurique ou d'alcali.

Dans l'hydrogénation catalytique au noir de platine, j'ai isolé, suivant l'activité du catalyseur, de la méthylhepténone ou du méthylheptanol.

Ce sont là quelques observations nouvelles sur la relation entre la stabilité des molécules organiques et leur structure.

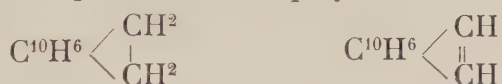
TROISIÈME PARTIE

HYDROGÉNATIONS SÉLECTIVES

L'étude de la fixation sélective de l'hydrogène est très en vogue depuis quelques années, et nous devons signaler quelques résultats tout récemment publiés et qui présentent quelques analogies avec nos recherches.

Armstrong et Hilditch ⁽¹⁾ dans *Chimie et Industrie*, du mois d'août dernier, signalent leur hydrogénation du citral en milieu liquide et sa transformation en citronellal.

Groswami ⁽²⁾ vient de publier, en novembre, dans les *C. R.*, une note où il mentionne la possibilité de déshydrogénation directe de l'acénaphène en acénaphylène :



puis le passage inverse de l'acénaphylène en acénaphène par hydrogénation sur le Ni., sans former le tétra et le décahydro-acénaphène.

Le *Bulletin* de la Société Chimique indique, dans un extrait du *Journal de la Soc. Phys. Chim. russe*, que Nametkine ⁽³⁾ a obtenu le pinane, produit de l'hydrogénation du l-pinène, en opérant sur le Ni., mais à 155-158°. Cette faible modification a suffi pour donner des résultats différents de ceux de Sabatier et Senderens, qui, ayant opéré vers 180°, ont obtenu un produit dont les propriétés physiques permettent de supposer des transpositions isomériques.

⁽¹⁾ *Chimie et Industrie* (1924), p. 51.

⁽²⁾ *C. R.* (1924), 179, p. 1269.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.* (1924), p. 1750.

CHAPITRE PREMIER

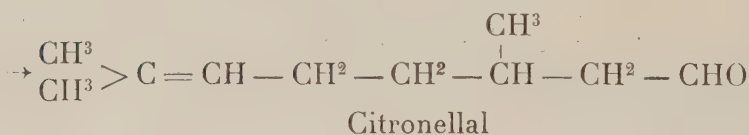
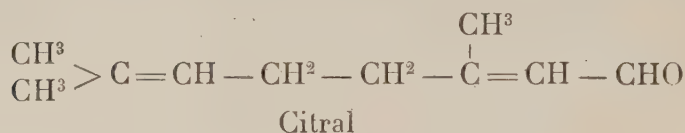
HYDROGÉNATION SÉLECTIVE DU CITRAL

Le citral utilisé est un citral moyen ($Eb_{12} = 108-112^{\circ}$) des Etablissements Bernard et Escoffier fils, de Grasse et Lyon.

L'ozone a révélé environ 90 % de forme terpinolénique.

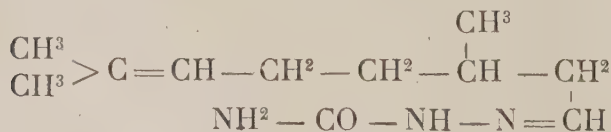
Son indice est $n_D^{18} = 1,48846$.

J'ai étudié son hydrogénation sur le nickel, à 190° , et sous pression réduite. Il suffit, en suivant sa réduction par des mesures réfractométriques, de le repasser plusieurs fois sur le catalyseur pour le transformer intégralement en citronellal.



Le liquide ainsi obtenu avait comme indice : $n_D^{18} = 1,4593$. A la distillation, à peu près tout passe à $207-208^{\circ}$ sous 760 mm., et l'indice du liquide ainsi purifié est : $n_D^{18} = 1,4591$.

C'est bien du citronellal inactif, et, pour m'en assurer, je l'ai caractérisé par sa semi-carbazone :



Jé l'ai formée en traitant 1,54 gr. du produit (1/100 mol.)

par la quantité théorique d'une solution de 10 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide et 10 gr. d'acétate de soude dans 30 gr. d'eau; par agitation, on constate bientôt la précipitation d'une huile épaisse, qui ne tarde pas à se solidifier. On sépare à la trompe le précipité formé, on le lave à l'eau distillée et on le sèche.

Cette semi-carbazone fond constamment à 80-81°, même après trois cristallisations dans la ligroïne ($E_b = 80-100^\circ$); tandis que celle de l'énanthiomorphe droit fond à 84° d'après Tiemann et Schmidt ⁽¹⁾, et à 81-82° d'après Ciamician et Silber ⁽²⁾.

Elle se présente sous forme de feuillets blancs, insolubles dans l'eau ou dans la ligroïne à froid, maîtres solubles dans celle-ci à chaud. Ce dérivé cristallisé se dissout dans l'alcool méthylique, dans l'alcool éthylique, et dans la benzine.

Analyse. — Matière : 0,1998; $CO^2 = 0,4545$; $H^2O = 0,1818$.

		Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{21}ON^3$
C %		61,99	62,50
H %		10,10	10,00

La réduction, dans le cas du citral, porte donc d'abord sur la doublon liaison 6-7 et ne touche, ni à la fonction aldéhyde, ni à la liaison éthylénique en 2. tandis qu'Enklaar ⁽³⁾, qui avait réduit antérieurement le citral selon le procédé Sabatier et Senderens, a obtenu des produits aliphatiques et une série de produits cycliques dont il n'a rien tiré.

J'ai essayé, comparativement, la réduction à la pression ordinaire vers 180°, et je n'ai obtenu uniquement que du citronellal. Dans ce cas, le vide n'est donc pas nécessaire, et il suffit, comme l'a remarqué Nametkine pour le pinène, d'abaisser un peu la température de la catalyse pour obtenir des résultats complètement différents.

⁽¹⁾ *Ber.* (1897), 30, p. 34, 37.

⁽²⁾ *Ber.* (1907), 40, p. 2423.

⁽³⁾ *Chem. Weekblad* (1907), 4, p. 322.

Mais en opérant vers 300°, à la pression atmosphérique, j'ai retrouvé les mêmes résultats qu'Enklaar, c'est-à-dire qu'en dehors d'un peu de diméthyl octanol on obtient de l'eau, des hydrocarbures complètement saturés, et un produit cyclique ($Eb_{760} = 215^\circ$) dont l'odeur est celle de la menthe pouillot.

De plus, comme je suis parti d'un citral contenant déjà 90 % de forme β (terpinolénique), notre citronellal doit être de la même forme et devrait se confondre avec le rhodinal dont la semi-carbazone a été indiquée par Barbier et Bouveault comme fondant à 115°⁽¹⁾. Nous nous proposons de revenir, un peu plus tard, sur l'étude de ces constitutions.

(1) *C. R.* (1896), 122, p. 736.

CHAPITRE II

HYDROGÉNATION SÉLECTIVE DU GÉRANIOL

Depuis moins d'un an ont été publiées diverses recherches sur des hydrogénations sélectives d'alcools ou d'aldéhydes terpéniques :

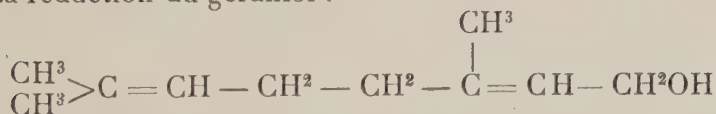
Armstrong et Hilditch ⁽¹⁾ ont obtenu, à peu près uniquement, du citronellal par hydrogénation du citral en milieu liquide ; Rupe et Rinderknecht ⁽²⁾ ont réduit le citronellal en citronellol. La firme Heine et C^{ie} de Leipzig ⁽³⁾ a breveté l'hydrogénation du géraniol en citronellol, au moyen du sodium dans le xylène bouillant.

Bien antérieurement aux publications que nous venons de citer, nous avions déjà entrepris des recherches dans le même ordre d'idées, et, dans le cas du géraniol, nos résultats avaient été sommairement consignés dans un « pli cacheté ⁽⁴⁾ » déposé à la Société Chimique de France le 23 octobre 1922.

a) RÉDUCTION DANS LE VIDE

J'ai appliqué, depuis, au géraniol « Java » : $E_{b_{12}} = 114-115^{\circ}$; $n_D^{41} = 1,47628$; $d_{41} = 0,908$, le procédé d'hydrogénation sous pression réduite.

La réduction du géraniol :



avait déjà été réalisée à froid sur le Pt., en 1907, par Willstätter et Mayer ⁽⁵⁾, qui ont obtenu du 2-6 diméthyl-octane :

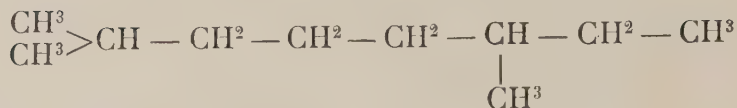
(1) *Chim. et Industrie*, (août 1924), p. 51.

(2) *Helv. Chim. Acta* (1924), p. 541.

(3) Citée par VERLEY, *Bull. Soc. Chim.* (1924), p. 1653.

(4) GRIGNARD et ESCOURROU, n° 326, *Soc. Chim. de France*.

(5) *Ber.* (1908), 41, p. 1478.

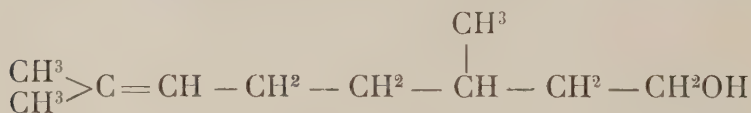


et du 2-6 diméthyl-octanol.

Enklaar ⁽¹⁾, qui, à la même époque, l'hydrogénait sur le nickel suivant la méthode de Sabatier et Senderens, signale la formation des mêmes produits, et il obtient, en outre, un alcool cyclique C¹⁰H²⁰O et une autre substance qu'il n'a pas autrement déterminée.

Sur l'oxyde de Pt., et à la pression ordinaire, même à température aussi basse que possible, sans mouiller le catalyseur, (160-165°), j'ai obtenu les mêmes produits et en plus du parmenthane qui proviendrait d'une déshydratation et isomérisation partielle du géraniol en terpinène, lequel subirait, à son tour, la réduction.

Mais les résultats sont complètement différents si l'on opère dans le vide. Si l'hydrogénation est alors moins active, elle est, en revanche, infiniment plus sélective. On n'obtient ainsi, à peu près uniquement, que du citronellol :



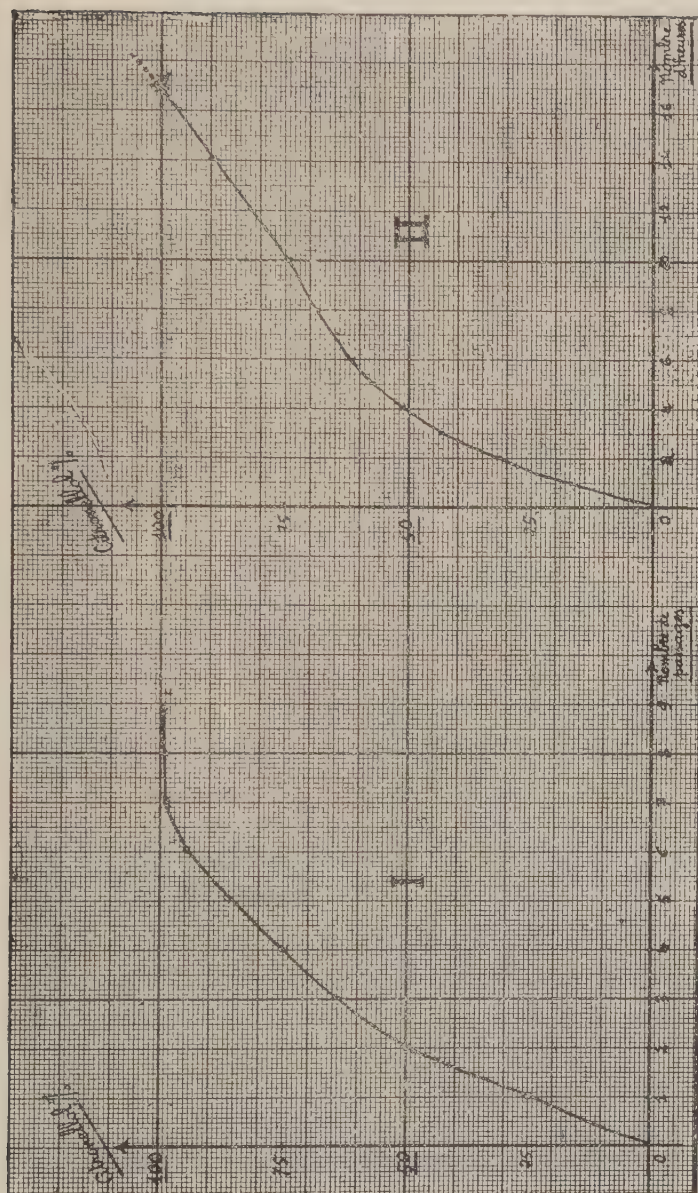
Après un premier passage sur l'oxyde de platine, à 130°, sous 50 mm., l'indice de réfraction montre que près de 30 % de géraniol ont été transformés en citronellol, puis l'hydrogénation se ralentit et la transformation en citronellol n'est totale qu'après 7 passages.

La courbe I représente l'allure de cette réduction :

Il y a un palier excessivement net, et il semble que sous ce vide, il soit impossible de pousser plus loin l'hydrogénation.

On peut, d'ailleurs, arriver au même résultat après un seul passage, en prenant un catalyseur sur ponce plus finement granulée.

⁽¹⁾ Ber. (1908), 41, p. 2084, et Centralblatt (1907), II, p. 56.



II. Sur le noir de Pt. à froid
(à la p. ordinaire, $t = 20^\circ$)

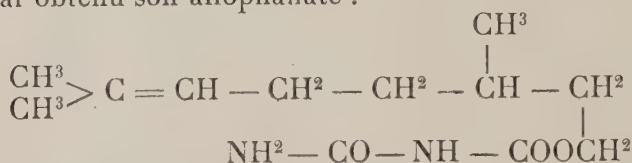
I. Sur l'oxide de Pt. à chaud
(dans le vide, $t = 180^\circ$)

Ce citronellol est identique à celui que nous avons déjà obtenu à la pression ordinaire, mais sur un platine convenablement fatigué.

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$E_b = 214.215^\circ, E_{b_{12}} = 107.108^\circ \text{ et } n_D^{13} = 1,4513$$

J'ai obtenu son allophanate :



en faisant arriver directement dans l'alcool des vapeurs d'acide cyanique provenant, lui-même, de la décomposition par la chaleur (dans un lent courant de gaz carbonique sec) d'acide cyanurique, placé dans un tube chauffé sur une grille à analyse, suivant la technique Béhal ⁽¹⁾.

Après saturation par l'acide cyanique, il y a eu prise en masse cristalline blanche ; j'ai abandonné le produit à lui-même jusqu'à disparition de l'odeur cyanée. On reprend par l'alcool ordinaire dans lequel l'allophanate est soluble et on filtre pour se débarrasser des impuretés solides constituées par des produits de repolymérisation de l'acide cyanique. On évapore le filtrat ; le résidu est lavé à l'éther et au pétrole (35°-60°).

Après cristallisation dans l'éther de pétrole (75-85°), j'ai obtenu un allophanate $F = 112.5 - 113.5$, et ce point de fusion ne varie pas après plusieurs recristallisations ⁽²⁾, tandis que l'allophanate que j'ai séparé à partir d'un citronellol naturel actif ($\alpha_D = +3.30'$ sous 1 dm.) fond à 104-105° ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.* (1919), 25, p. 473.

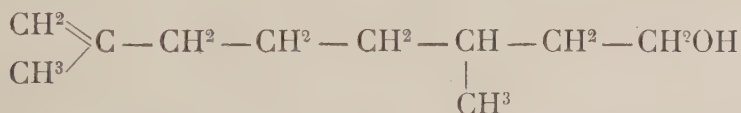
⁽²⁾ Il est très avantageux pour ces cristallisations de chaud à froid d'utiliser le mélange de LOCQUIN qui est du pétrole (60-80°) additionné de quelques gouttes d'alcool.

⁽³⁾ Un cas analogue d'allophanate d'un racémique fondant plus haut que celui de l'isomère actif a été indiqué par BARBIER et LOCQUIN : *C. R.* (1914), 158, p. 1554 : l'allophanate de leur tétrahydrinalol inactif fond à 110-111°, tandis que celui de l'énanthiomorphe lévogyre fond à 88°.

L'alcool obtenu devrait être le rhodinol inactif puisque nous sommes parti d'un géraniol possédant surtout la double liaison en 2, mais il diffère nettement du produit de Barbier et Bouveault.

Il y a une vingtaine d'années, une vive controverse s'est élevée entre Barbier et Bouveault d'une part, Tiemann et Schmidt de l'autre, relativement à la constitution de ces alcools. Barbier et Bouveault prétendaient que le rhodinol extrait des essences de roses et de géranium diffèrait par la position d'une double liaison du citronellol, tandis que Tiemann et Schmidt affirmaient que les deux alcools sont deux isomères optiques de pouvoir rotatoire inverse, en s'appuyant sur le fait que l'oxydation du citronellol donne un acide citronellique qu'une oxydation plus profonde transforme à son tour en acétone et acide β -méthyladipique droit.

Mais le citronellol possédant quelques réactions différentes de celles du rhodinol droit, on en a conclu que ce ne pouvait être le rhodinol, et ne pouvant lui donner la formule de constitution du rhodinol, on lui a alors assigné la constitution suivante :



Or, à partir d'un citronellol, en préparant un citronellate de citronellyle par la méthode de Titschenko, puis par sa saponification et éthérification de l'acide citronellique, nous avons constaté une différence très nette des points d'ébullition des éthers ainsi obtenus, différence qui s'accroît encore beaucoup lorsqu'on passe des éthers éthyliques aux éthers amyliques :

$$\text{Citronellate d'éthyle} : \left\{ \begin{array}{l} a) \text{Eb}_{10} = 120-125^{\circ} \\ b) \text{Eb}_{10} = 130-135^{\circ} \end{array} \right\} \Delta \text{Eb} = 5-15^{\circ}$$

$$\text{Citronellate d'amyle} : \left\{ \begin{array}{l} a) \text{Eb}_{12} = 157^{\circ} \\ b) \text{Eb}_{12} = 175-180^{\circ} \end{array} \right\} \Delta \text{Eb} = 18-23^{\circ}$$

Il y avait lieu de supposer que cette différence des points d'ébullition était due à l'existence de deux isomères, dont l'un aurait été le rhodinate et l'autre le citronellate. Mais l'étude de ces fractions par l'ozone nous a seulement montré que nous avions très nettement, dans les deux cas, un mélange des deux isomères et cela ne fait que confirmer l'observation de Harries et Himmelmann⁽¹⁾ qui, en étudiant l'action de l'ozone sur le citronellal, ont montré, en 1908, que ce produit contient une forte proportion de l'alcool ayant la formule de Barbier et Bouveault.

Si l'on compare les constantes de notre produit à celles du rhodinol de Barbier d'une part, et de l'autre à celles du citronellol :

Rhodinol (Barbier et Bouveault)	<i>l</i>	Eb ₁₀ =110-111°	d ₀ = 0,873	n _D = 1,45789
Citronellol naturel. . .	<i>d</i>	Eb ₁₀ =110°	d _{17,5} = 0,8565	n _D = 1,45659
Citronellol synthétique (Grignard et Escourrou)	<i>i</i>	Eb ₁₂ =107-108°	d ₁₄ = 0,8513	n _D ^{14,2} = 1,45147

on voit qu'elles s'écartent du rhodinol de Barbier, tandis que les constantes du citronellol se rapprochent beaucoup de celles de notre produit synthétique, qui possède surtout la liaison éthylénique en 2, et finiraient vraisemblablement, à la limite, par se confondre si l'on pouvait trouver un citronellol pur exempt d'isomère.

L'isomérisation du citronellal en isopulégol, indiquée en faveur de la forme limonénique, ne serait pas une preuve suffisante, cet aldéhyde étant généralement constitué par un mélange des deux formes α et β , ainsi que l'ont confirmé nos recherches par l'ozone.

Donc le citronellol paraîtrait bien l'inverse optique du rhodinol, comme l'ont prétendu Tiemann et Schmidt, à moins que

(1) *Ber.* (1908), 41, p. 2187.

ce dernier ne diffère, lui-même, du citronellol par la place de la double liaison qu'il aurait alors en 1. C'est ce que nous nous proposons de rechercher.

En prenant comme catalyseur, au lieu de l'oxyde de platine, du nickel préparé par réduction de l'oxyde obtenu par calcination du nitrate purifié, et monté sur ponce excessivement fine, j'ai isolé après un seul passage à 150° sous 90 mm., à peu près uniquement le même citronellol :

$$E_b = 213-215^\circ \quad n_D^{41} = 1,45037 \quad d_{13} = 0,850$$

Il est évident que cette sélectivité de la fixation de l'hydrogène doit se retrouver, à plus forte raison, dans le citral, le groupement fonctionnel aldéhyde étant plus actif, oriente plus fortement qu'un hydroxyle la fixation d'hydrogène sur la double liaison voisine. C'est bien ce que nous avons vérifié.

L'allophanate de ce dernier citronellol, préparé selon les indications susmentionnées, fond à 112-113°5, tandis que celui du produit que nous avons obtenu par la méthode au Pt., à la pression ordinaire, fondait à 111-111°5. J'ai bien essayé de relever ce point par de nouvelles cristallisations, mais en vain. Cependant, le mélange des deux allophanates, en quantités à peu près égales, fond à 111-112°; il n'y a donc pas de dépression sensible.

Or, nous avons déjà reconnu que notre citronellol était un mélange de l'isomère α (1-éthylénique), en petite quantité, avec beaucoup de l'isomère β (2-éthylénique). Il est possible que l'allophanate isolé soit, lui-même, un mélange des deux formes ⁽¹⁾, et que la proportion soit légèrement différente dans les deux cas. Nous avons été ainsi conduit à essayer de doser les deux formes dans nos différents produits. Cette étude sera

(¹) Un cas analogue a été signalé par TIEMANN et SCHMIDT (voir *Bull. Schimmel*, oct. 1915, p. 76), pour la semi-carbazone du citronellal qui, bien que fondant constamment à 84°, est un mélange de deux semi-carbazones, comme le montre le traitement par l'ozone.

indiquée plus loin dans le chapitre des oxydations quantitatives.

b) RÉDUCTION A LA PRESSION ORDINAIRE

On peut encore par hydrogénation modérée, avec un noir de Pt. convenablement fatigué, ne fixer de l'hydrogène que sur la double liaison voisine du groupement fonctionnel.

La réduction a été effectuée sur 30 gr. de géraniol Java dissous dans 50 gr. d'éther, en présence de 1 gr. 5 environ de noir de Pt. L'hydrogène arrivait sous une pression d'un mètre d'eau maximum dans le flacon-laboratoire agité énergiquement à raison de 80 à 100 secousses par minute.

L'hydrogénation moins sélective n'est marquée sur la courbe II (p. 63) par aucun palier. Il faut s'arrêter lorsque le volume d'H. absorbé est théorique (une molécule d'H. par molécule d'alcool).

Après séparation du platine et distillation de l'éther, on rectifie dans le vide. Le produit obtenu distille intégralement à 107-108°, sous 12 mm.; il possède une odeur de rose de Provins très pure et présente les constantes suivantes :

$$n_D^{14,2} = 1,45147 \quad \text{et} \quad d_{14} = 0,8513$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 49,38 \\ \text{Calculé.} & . & . & 49,258 \end{cases}$$

Analyse. — Substance : 0,1255; $\text{CO}^2 = 0,3545$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1490$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$
C %	77,02	76,92
H %	13,18	12,82

Si l'on soumet, dans les mêmes conditions que précédemment, ce citronellol à l'action de l'acide cyanique, il y a encore prise en masse intégrale à la fin de l'opération ⁽¹⁾. L'allophanate purifié fond à 111-111°5.

⁽¹⁾ Ce phénomène est une preuve de plus de l'unité de notre produit quand on considère combien les mélanges d'allophanates sont difficilement cristallisables.

c) RÉDUCTION SOUS PRESSION

Les résultats obtenus avec le platine nous ont conduit à penser qu'avec un catalyseur moins énergétique, comme le nickel, il serait encore possible, dans des conditions convenables, de réaliser l'hydrogénation sélective du géraniol.

Nous ne reviendrons pas sur les détails de cette réduction sur le Ni. mouillé, sous une pression inférieure à 8 atmosphères, et qui ont été publiés au *Bulletin* ⁽¹⁾.

On obtient, ici, non plus un produit unique, mais un mélange, et à la rectification on isole quatre portions; la fraction de cœur est celle dont l'odeur rosée de citronellol est la plus franche et son identité est à peu près absolue avec le citronellol préparé sur le noir de Pt.

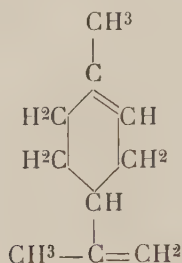
L'action de l'acide cyanique sur cette fraction fournit un allophanate qui recristallisé dans le pétrole (80-85°) fond constamment à 112-113°.

(1) GRIGNARD et ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.* (avril 1925), p. 546.

CHAPITRE III

HYDROGÉNATION SÉLECTIVE DU LIMONÈNE

J'ai également étudié la fixation de l'hydrogène dans le vide, sur le limonène :



Le limonène utilisé m'a été gracieusement fourni par la Maison Bernard et Escoffier, de Grasse, à laquelle je suis heureux d'adresser ici mes remerciements.

Sa densité et son indice de réfraction étaient normaux : $d_{14} = 0,847$; $n_D^{25} = 1,4717$; $\text{Eb.}_{760} = 175-176^\circ$, et son pouvoir rotatoire spécifique : $[\alpha]_D^{14} = +116^\circ$.

J'ai tenté dans le vide la réduction de l'une des deux doubles liaisons à l'exclusion de l'autre.

On savait déjà que la double liaison terminale 8 s'hydrogène plus aisément que celle qui est à l'intérieur du cycle ⁽¹⁾.

La suppression de la double liaison 8 donne du carvomenthène qui a sensiblement même pouvoir rotatoire que le produit primitif, mais qui ne fixe plus que 2 at. de brome au lieu de 4.

Si, au contraire, on réduit la double liaison 1, on détruit la dissymétrie de la molécule ; le pouvoir rotatoire disparaît et

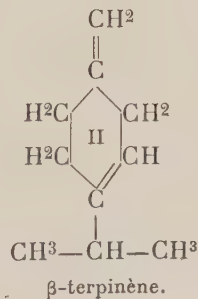
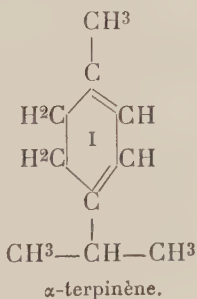
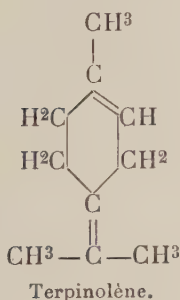
⁽¹⁾ SABATIER et SENDERENS, *Ann. Chim. et Phys.* (1905), p. 389, et VAVON, *C. R.* (1911), 152, p. 1675.

une simple mesure de la rotation permet le dosage du corps ainsi formé. Mais, ceci n'est vrai que pour l'hydrogénation dans le vide, car, à la pression ordinaire, sous l'influence de la chaleur, le produit subit une racémisation partielle.

Donc, en combinant l'indice de brome et la mesure du pouvoir rotatoire, il est possible de suivre la marche et la qualité de la réduction.

Après un seul passage dans le vide, sous 20 mm., le brome indiquait que 10 % environ du produit avaient été hydrogénés, tandis que le pouvoir rotatoire n'avait pas sensiblement varié; et sous ce vide de 18-20 mm., l'hydrogénation refusait de se poursuivre davantage, malgré plusieurs passages successifs sur le catalyseur. Il était nécessaire, pour la continuer, d'opérer sous des pressions moins réduites de 150 à 200 mm. Il y avait là une anomalie qu'il fallait expliquer et qui semblait déceler la présence d'un isomère ou d'une impureté très facile à hydrogéner.

L'étude de la constitution du limonène par l'ozone m'a alors montré qu'il n'y avait, en réalité, que 80 % environ de forme limonène, mise en évidence par le dosage dans les produits de décomposition par l'eau de l'ozonide, de l'acide formique que l'on dose à l'état de CO^2 (comme l'ont fait Grignard, Dœuvre et Escourrou ⁽¹⁾) dans le cas de l' α -méthylhepténone) et 12 % environ de terpinolène :



(¹) *C. R.* (1923), 177, p, 669.

par dosage de l'acétone suivant la méthode à l'hypoiodite de Messinger ⁽¹⁾.

Il reste 8 % d'indéterminé, très probablement de l' α -terpinène (I) résultant d'une isomérisation partielle du terpinolène, mais il ne m'a pas été possible de le caractériser. La destruction par l'eau de l'ozonide donne bien naissance à une γ -dicétone, décelée par la réaction du pyrrol, mais elle peut être caractéristique aussi bien du terpinolène que de l' α -terpinène.

La proportion de terpinolène existant dans le limonène étant d'environ 12 %, il était tout naturel de penser que les 10 % de produit hydrogéné étaient du terpinolène, mais un nouveau dosage par l'ozone du produit de la réduction a montré qu'il n'en était rien, car on trouve alors environ 88 % de forme limonène ou dipentène et 3 à 4 % de terpinolène.

Il y a deux interprétations possibles :

a) ou bien le terpinolène se serait partiellement isomérisé en dipentène; Wallach ⁽²⁾ a signalé, en 1893, que cette isomérisation s'effectuait déjà sous l'influence de la chaleur seule, et elle expliquerait le relèvement du pourcentage en limonène, dosé en $\text{H.CO}^2\text{H}$. Ce serait alors sur le terpinène, plus facile à hydrogéner en raison de son système de doubles liaisons conjuguées, qu'aurait porté la réduction ;

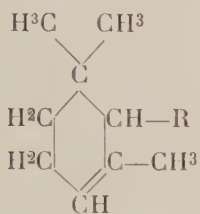
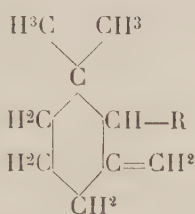
b) ou bien, ce qui est tout aussi vraisemblable, le terpinolène se serait transformé, en partie, en α -terpinène qui aurait encore subi la réduction, mais avec isomérisation partielle, sous l'influence de la chaleur, en β -terpinène, dont le $\text{CH}^2 =$ terminal donnerait aussi du formol et de l'acide formique qui seraient comptés, à tort, comme provenant de la forme limonène.

Ces deux explications ne sont pas en désaccord avec les faits d'isomérisation actuellement connus; et en particulier le

⁽¹⁾ *Ber.* (1888), 24, p. 3366.

⁽²⁾ *Liebigs Annalen* (1893), 275, p. 109.

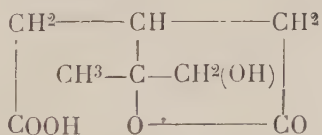
passage de l' α -terpinène à la forme β serait tout à fait analogue aux isoméries des α - et γ -cyclogéraniolènes mises en évidence dans mes recherches sur ces corps ⁽¹⁾ :

 α -cyclogéraniolène. γ -cyclogéraniolène.

Il semblerait, en tout cas, ressortir de ces faits que l'on n'a jamais eu de limonène pur. Le produit auquel Wagner a attribué la constitution aujourd'hui admise, ne répondait sûrement pas à la seule formule du limonène; on peut seulement dire qu'il était riche en cette forme.

Ce n'est pas en oxydant 60 grammes de carvène (limonène) qu'il est permis, en se basant sur l'obtention de quelques décigrammes d'acide térébique, d'attribuer une formule unique à ce corps, comme l'avaient fait d'abord Wagner et Archangelsky ⁽²⁾.

De même, l'oxydation du limonène réalisée par Godlewsky ⁽³⁾, au moyen du MnO^4K , qui donne avec un rendement très faible de l'acide oxyterpenylique :



identique à celui que Best ⁽⁴⁾ a obtenu par oxydation de la carvone, ne saurait constituer un critère de sa pureté.

⁽¹⁾ Thèse, Lyon (1922), p. 97.

⁽²⁾ *Ber.* (1894), 27, p. 1653 et 2270.

⁽³⁾ *Chem. Centralblatt* (1899), I, p. 1241.

⁽⁴⁾ *Ber.* (1894), 27, p. 1218.

C'est une erreur fréquente, dont il convient de se mettre en garde, particulièrement dans cette Chimie des terpènes, où l'on se heurte, constamment, à des mélanges d'isomères et à des phénomènes de transposition.

Il suffit, d'ailleurs, pour être édifié, de relever les divergences des pouvoirs rotatoires indiqués pour le limonène par divers auteurs. Le maximum semble avoir été trouvé par Schimmel avec $[\alpha]_D = +124^\circ$. Wallach et Conrady indiquent $[\alpha]_D = +120^\circ 47$. Perkin ; $[\alpha]_D^{18} = +114^\circ 6$ et $+112^\circ$.

Mais ce n'est pas tout. On n'a pas même pu isoler un limonène lévogyre $[\alpha]_D = -124^\circ$, qui serait l'antipode optique du produit de Schimmel. Wallach donne pour la forme gauche $[\alpha]_D = -105^\circ$, et Wallach et Conrady : $[\alpha]_D = 103^\circ 51$ ⁽¹⁾. (Admirez la précision de ces auteurs qui déterminent au 1/100 le pouvoir rotatoire d'un corps qui doit contenir plus de 30 0/0 d'impuretés !)

En outre on sait, d'après les recherches de Bohrisch ⁽²⁾, que seul le limonène extrait de l'essence d'orange douce a sur l'huile phosphorée une action conservatrice, tandis que le limonène de l'essence de carvi n'a pas cette propriété. Il nous est, à présent, possible d'indiquer la raison de cette différence. C'est tout simplement parce que les impuretés qui accompagnent ces deux limonènes ne sont pas les mêmes, et, dans le limonène d'essence d'orange douce, qui est aussi celui que nous avons examiné, c'est le terpinolène ou le terpinène qui doivent avoir cette action conservatrice, et, dans ce but, il serait sûrement préférable de les utiliser seuls.

⁽¹⁾ Plus récemment, BRAUN et LEMKE (*Ber.* (1923), 56, p. 1562), qui auraient obtenu un linomène d'une plus grande pureté en passant par son tétrabromure, indiquent :

$$[\alpha]_D^{20} = +126^\circ,8 \text{ et } -122^\circ,6.$$

⁽²⁾ *Pharm. Zentralh.* (1909), 50, p. 618, et *Bull. Schimmel* (octobre 1909).

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DES CONSTITUTIONS PAR L'OZONE

Ayant étudié la fixation de l'hydrogène sur des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons, il était important de déterminer exactement la place de ces liaisons éthyléniques.

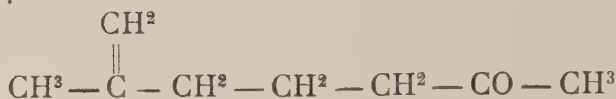
Les méthodes d'oxydation généralement employées autrefois, telles que le mélange chromique ou l'oxydation permanganique, ne conviennent pas dans tous les cas : elles sont brutales et s'accompagnent souvent d'isomérisations ; en outre, le rendement en produits d'oxydation est parfois insignifiant et, si l'on se trouve en présence d'un mélange d'isomères, on ne voit pas toujours quelle est la forme principale et, de plus, un isomère peu abondant peut fort bien passer inaperçu. Aussi, avons-nous préféré une méthode beaucoup plus douce basée sur l'emploi de l'ozone.

L'étude de ces ozonides nous a souvent révélé la présence d'impuretés ou d'isomères qui accompagnent ordinairement la fraction principale. De même, elle nous a permis de suivre le passage par hydrogénation du géraniol au citronellol.

Pour élucider la constitution de nos méthylhepténols tertiaires, il a fallu revenir à l'étude de la méthylhepténone dont ils dérivent. L'enchaînement de cette méthylhepténone présente une grande importance puisqu'il se retrouve dans la plupart des composés terpéniques aliphatiques ; cette cétone est, en effet, le terme intermédiaire sur lequel on s'arrête lorsqu'on dégrade des corps odorants terpéniques en vue de déterminer leur constitution. On croyait la place de sa double liaison bien établie, mais une communication de Verley ⁽¹⁾

(1) *Bull. Soc. Chim.* (1919), 25, p. 68.

laissait subsister un doute. Se basant sur ce que l'oxydation chromique du glycol obtenu par l'action du permanganate sur la méthylhepténone dérivée du citral α , ne lui donne que des traces d'acétone, il attribue à cette méthylhepténone la formule :



et lui assigne comme point d'ébullition 168° à la pression ordinaire, ce qui la différencierait de l'isomère β auquel les auteurs s'accordent à attribuer comme point d'ébullition $173-174^\circ$.

Mais cette constante ne saurait constituer un argument en faveur de la thèse de Verley, puisqu'en 1897 il donnait aussi 168° pour la méthylhepténone dérivée de l'hydrolyse du citral par le carbonate de potasse en solution à 10 %.

C'est pourquoi nous avons cherché à démontrer l'existence de cet isomère α , dont la présence n'avait été, jusqu'à présent, soutenue que par Verley.

Enfin, nous avons pu réaliser, parfois, la détermination quantitative des produits de destruction par l'eau des ozonides. *Ces dosages qui ne sont pas valables dans tous les cas, et qui peuvent être faussés soit par la présence d'impuretés, soit par l'existence de réactions secondaires, nous ont néanmoins fourni de précieuses indications et nous ont souvent permis d'évaluer les proportions d'isomères en présence.*

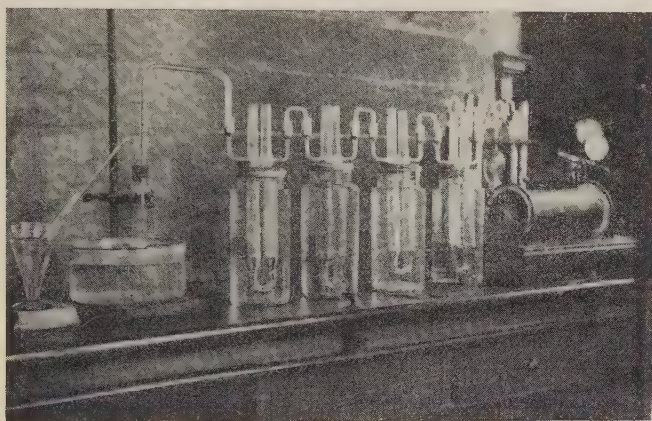
Ozoniseur

Il est constitué par quatre tubes de Berthelot, modifiés par Guntz, équivalents à huit tubes de Berthelot.

Ils sont suspendus dans des bocalx remplis d'eau, laquelle constitue l'armature extérieure, tandis que l'armature interne est formée par l'eau qui remplit les tubes intérieurs. Ils sont réunis entr'eux ou avec les autres parties de l'appareil au moyen de cuvettes où plongent des tubes en verre. Les joints sont en mercure.

Chaque ozoniseur est relié aux pôles du secondaire d'une bobine dont la longueur d'étincelle atteint 20 cm.

L'oxygène bien desséché par passage dans l'acide sulfurique concentré, puis sur des colonnes de ponce sulfurique, vient, après ozonisation, barboter dans la substance à oxyder, seule, ou en solution chloroformique ou acétique, refroidie par de la glace, puis se rend dans un second tube qui condense les vapeurs entraînées.



Pour les oxydations qualitatives, j'ai opéré, soit sans solvant, soit dans le chloroforme pur officinal. Il ne contient pas d'acétone, néanmoins, il peut renfermer des substances réductrices que l'on pourrait compter comme produits aldéhydiques, mais en le soumettant à l'action de l'ozone, on voit que ces impuretés ne sont généralement pas susceptibles de fournir du formol.

Cependant, comme l'a remarqué Harriès ⁽¹⁾, il peut se former de petites quantités d'oxychlorure de carbone à côté de chlore libre, mais, dans notre cas, ceci ne peut nullement

(¹) *Liebigs Annalen* (1905), 343, p. 340.

modifier la réaction. D'ailleurs, je n'ai jamais décelé une teneur en chlore, même faible, dans les ozonides ainsi préparés.

Pour les essais qualitatifs, j'ai renoncé à combiner la formation de l'ozonide et sa coupure, en ozonisant en solution aqueuse, pour ne pas avoir à arrêter les produits volatils qui pourraient s'échapper, notamment du formaldéhyde.

Le mode de séparation des fragments de la molécule a naturellement varié suivant les cas.

Pour les ozonides quantitatifs, j'ai utilisé, de préférence, l'acide acétique aqueux comme solvant. Mais j'ai montré que, sous l'action de l'ozone, il donne, lui aussi, un peu de formol, acide formique, et CO^2 , causes d'erreur dont il faut tenir compte dans l'établissement des résultats.

Il faut se méfier également de ce que certains hydrocarbures saturés, tels que l'hexane normal, peuvent même donner un peu de CH^2O par action de l'ozone, comme l'a montré récemment E. Blair⁽¹⁾.

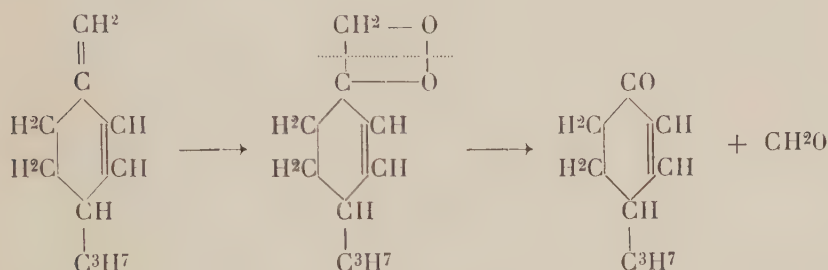
REMARQUE SUR LA RECHERCHE QUALITATIVE DU FORMOL

J'ai souvent été amené à caractériser le formol, et j'ai constaté qu'il fallait ordinairement le rechercher dans l'oxygène qui s'échappe de l'ozoniseur; un simple barbotage dans l'eau est suffisant pour l'arrêter.

Il résulte de là que la production de formaldéhyde a lieu même en l'absence d'humidité. Il faut donc admettre qu'il se forme des peroxydes excessivement instables qui se décomposent par autoxydation aussitôt après leur formation. C'est par un processus analogue que l'isoeugénol peut être transformé en vanilline, aussi bien par l'ozone que par l'oxygène, et c'est aussi par un mécanisme identique

(¹) *J. Soc. Chem. Ind.* (sept. 1924), 43, p. 287.

que Wallach ⁽¹⁾ a obtenu l'isopropyl hénénone par autoxydation du β phellandrène :



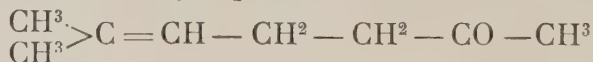
⁽¹⁾ *Liebigs Annalen* (1905), 343, p. 35.

CHAPITRE PREMIER

OXYDATIONS QUALITATIVES

Ozonide de la méthylhepténone naturelle

a) MÉTHYLHEPTÉNONE OBTENUE PAR LA MÉTHODE VERLEY ⁽¹⁾. — 10 grammes de méthylhepténone ont été dissous dans 20 cm³ de chloroforme sec. Le mélange, refroidi dans la glace, a été soumis six heures à l'action d'un courant d'oxygène ozoné. Le chloroforme est en partie entraîné et il reste finalement une huile incolore, visqueuse, qui n'absorbe plus le brome. On la verse dans l'eau glacée; après agitation et plusieurs heures de contact, on décante la couche aqueuse et on la distille. Les premières portions recueillies, traitées par l'iode en solution sodique, donnent un abondant précipité d'iodoforme caractéristique de l'acétone; elles réduisent très faiblement le nitrate d'argent ammoniacal et donnent à peine la réaction du formol avec l'essai à l'acide gallique. Il faut donc attribuer à cette méthylhepténone la formule :



avec seulement une trace d'isomère α .

Si l'on rectifie l'huile séparée par décantation, on isole entre 182 et 185° un liquide légèrement coloré en jaune; c'est de l'aldéhyde lévulique que j'ai caractérisé par la réaction du pyrrol. Il reste dans le ballon un résidu brun, visqueux; à

⁽¹⁾ Harries a déjà signalé cette ozonisation comme un moyen de préparer de l'aldéhyde lévulique (*Berichte* (1903), 36, p. 1934), mais il a opéré en milieu aqueux et n'a pas isolé l'ozonide, conditions qui s'accordent mal avec la recherche du formol, que nous poursuivions.

144-146° sous 12 mm., on peut en séparer un peu d'acide lévulique, qui se prend en masse dans un mélange réfrigérant, puis un liquide bouillant très haut, vraisemblablement un produit de polymérisation de l'aldéhyde.

b) MÉTHYLHEPTÉNONE SOUS-PRODUIT DE LA PRÉPARATION DE LA PSEUDO-IONONE. — Soumise à l'action de l'ozone, cette méthylhepténone donne, en dehors de l'acétone, abondamment du formol, qui est en partie entraîné par le courant d'oxygène et que l'on retrouve, aussi, dans la décomposition par l'eau de l'ozonide; mais il n'est pas possible d'attribuer avec certitude sa formation à la présence de la forme α , car, bien que cette méthylhepténone soit optiquement inactive, elle peut contenir du dipentène ($E_b = 175^\circ$), qui fournirait, également, dans ces conditions du formaldéhyde. D'ailleurs, à l'extrémité du tube abducteur d'oxygène, on constate la formation de petits cristaux blancs fondant à 85° ; traités par l'eau, ils donnent naissance à de l'eau oxygénée qui déplace l'iode d'une solution d'iodure : il s'agit donc d'un ozonide cristallisé, mais je n'ai pu me procurer à l'état de pureté du dipentène qui m'aurait permis de l'identifier.

c) MÉTHYLHEPTÉNONE DE L'ESSENCE DE LÉMON-GRASS. — L'isomère α paraissant, d'après Verley, très sensible à l'action des agents acides ou alcalins, nous l'avons recherché dans la méthylhepténone séparée de l'essence de lémon-grass par simple distillation fractionnée. On peut admettre que l'isomère α , s'il existe, ne s'isomériser pas dans ces conditions.

Après un certain nombre de rectifications, le produit ainsi obtenu distillait à 60-61° sous 10 mm. Ses constantes étaient les suivantes :

$$n_D^{44} = 1,46195 \quad d_{40} = 0,8531$$

Mais le calcul de la *réfraction moléculaire* : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé : } 40,60 \\ \text{Calculé : } 38,716 \end{array} \right.$

décèle des impuretés.

Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 45^{\circ}20'$ lévogyre (dans un tube de 10 cm.)

Bien qu'elle semble donner intégralement une combinaison bisulfite, la méthylhepténone isolée ainsi du lémon-grass contient des impuretés terpéniques difficiles à enlever (l'activité optique est due vraisemblablement à du limonène, de la variété la plus active).

Ces terpènes, qu'il ne m'a pas été possible de séparer complètement par traitement au bisulfite, possédant un $\text{CH}^2 =$ terminal, donneraient, par oxydation à l'ozone, du formol dont la signification serait illusoire.

Malheureusement aussi, la δ dicétone :



dont la formation aurait été caractéristique du dérivé α , a été à peine étudiée par Harries qui n'a pu l'isoler que difficilement.

Pour tourner la difficulté, nous avons alors condensé cette méthylhepténone avec l'isoamylbromure de magnésium, de façon à former un alcool qui, bouillant beaucoup plus haut, permettrait l'élimination totale des terpènes.

L'isoamylméthylhepténol ainsi préparé n'avait plus la moindre activité optique. Il présentait les constantes suivantes :

$$d_{40} = 0,8565 \quad n_D^{44} = 1,45947$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . . . 63,24 \\ \text{Calculé.} & . . . 63,067 \end{array} \right.$$

Son point d'ébullition $\text{Eb}_{13} = 120-122^{\circ}$, nettement plus bas de deux degrés que celui du triméthyl décénol obtenu avec la méthylhepténone du citral, pouvait laisser supposer l'existence d'un isomère.

Ozonide de l'isoamylméthylhepténol.

Cet alcool, en solution dans le chloroforme sec, fut soumis à l'action de l'oxygène ozoné.

L'ozonide fut décomposé par l'eau, d'abord à froid, puis par un chauffage au bain-marie bouillant, et les vapeurs condensées dans un peu d'eau; celle-ci donnait alors nettement la réaction du formol, réduction de la solution ammoniacale d'oxyde d'argent, recoloration du réactif de Schiff et coloration bleue dans l'essai à l'acide gallique ⁽¹⁾, mais contenait, aussi, une forte proportion d'acétone.

La présence de formaldéhyde prouve donc l'existence de méthylhepténone α dans la méthylhepténone du lémon-grass, mais l'isomère β l'accompagne en quantité prédominante.

Il restait dans l'erlenmeyer une huile très légèrement jaune et une couche aqueuse inférieure blanchâtre. Sur les parois s'étaient déposés des petits cristaux tous insolubles dans l'eau. Les uns fondaient vers 64-65° et se sublimaient à une plus haute température; bien que leur étude n'ait pas été poussée plus loin, il s'agissait vraisemblablement d' α -trioxyméthylène ($F = 61^\circ$), polymère de l'aldéhyde formique; d'autres avaient comme point de fusion $F = 164-168^\circ$, après sublimation, et l'épreuve des mélanges permet de les identifier avec le trioxyméthylène; d'ailleurs, par chauffage, ils se subliment en dégageant une odeur de formol. Enfin, j'ai trouvé, dans la solution, d'autres cristaux agglomérés, peu solubles dans l'alcool, fondant vers 130-133° et qui pourraient être du peroxyde d'acétone ($F = 131^\circ$).

J'ai tenté de rectifier la couche huileuse; portée prudemment à 100°, et alors même que tout chauffage avait cessé, une réaction violente s'est déclarée, suivie aussitôt d'une explosion; le liquide projeté avait une odeur fortement camphrée.

L'isomère α se retrouve plus abondamment dans la méthylhepténone récupérée dans la préparation de la pseudo-ionone. Si l'on réalise sur cette méthylhepténone une condensation magnésienne avec le chlorure de benzyle, de façon à permettre l'élimination totale des terpènes, on retrouve par ozonisation

(1) L. ROSENTHALER, *der Nachweis organischer Verbindungen* (F. Enke, Stuttgart, 1914).

de ce benzyl méthylhepténol, bouillant à 146-147° sous 7 mm., du formol en quantité assez abondante.

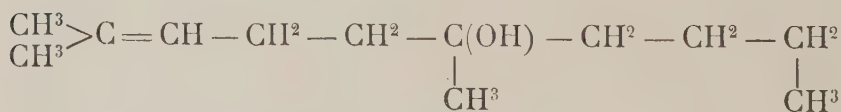
Par conséquent, nos méthylhepténols soumis à l'hydrogénation sont, en réalité, des mélanges des isomères α et β , mais la forme β est nettement prédominante; et nous avons démontré, du même coup, l'existence de l' α -méthylhepténone.

Ozonide du Diméthyl Décadiène.

Lorsqu'on hydrogène les méthylhepténols sur le nickel, si l'on opère à la pression ordinaire, ils se déshydratent complètement et l'hydrogène se fixe sur l'hydrocarbure diéthylénique ainsi formé. Il convenait d'étudier le mécanisme de cette déshydratation en mettant en évidence la façon dont s'élimine la molécule d'eau, et la place de la double liaison ainsi créée.

8 gr. de diméthyl décadiène, obtenu par déshydratation du butylméthylhepténol sur l'acide métaphosphorique, sont soumis, en solution chloroformique, à un courant d'oxygène ozoné pendant six heures. Il reste alors un sirop très visqueux, brillant comme du cristal; il possède des propriétés semblables aux autres ozonides, mais il a une odeur très piquante et des propriétés explosives plus marquées. Sa solution dans l'acide acétique ne décolore plus le brome, ce qui montre que les deux doubles liaisons ont réagi avec l'ozone. Le rendement en diozonide serait bien quantitatif si une partie du carbure d'hydrogène n'était entraînée par le courant d'ozone.

L'alcool dont il dérive ayant pour formule :



Nous sommes en présence de trois hypothèses pour le sens de la déshydratation.

L'ozonide est décomposé par un long contact avec l'eau

froide ; l'huile séparée est troublée par une poudre très fine, blanche.

La couche aqueuse décantée et rectifiée donne, comme premières portions, un liquide sentant nettement le butanal ; il réduit la liqueur de Felhing, ainsi que le nitrate d'argent ammoniacal ; il recoloré facilement le réactif de Schiff. L'acétone est caractérisée par sa transformation en iodoforme et par son action sur le nitroprussiate de soude (réaction de Legal).

On trouve aussi, mais faiblement, du formol ; il peut provenir de la présence d'un peu de diméthyl-2-6 décadiène-1-6, peut-être aussi, de ce que la déshydratation se fait pour une faible partie sur le CH^3 en 6.

Si on essaie de rectifier la couche huileuse ⁽¹⁾, vers 130°, on constate un noircissement, mais la fraction 100-130° qui passe sans palier, ne donne pas de réaction cétonique et ne semble pas contenir de méthylbutycétone ($\text{Eb} = 127^\circ$). Au-dessus de 130°, je n'ai rien isolé de bien défini, mais le liquide brun chauffé avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque donne, au contact d'un copeau de sapin imprégné d'acide chlorhydrique, une coloration rose très nette, qui se fonce bientôt pour devenir rouge-carmin intense. Cette formation de pyrrol ne laisse aucun doute sur la présence d'aldéhyde lévulique, que j'ai encore retrouvé en évaporant la solution aqueuse dans le vide et que j'ai caractérisé, par addition d'acétate de phénylhydrazine et d'un acide minéral dilué, à l'état de méthylphényldihydropyridazine, qui, après cristallisation dans l'alcool, fondait vers 195°.

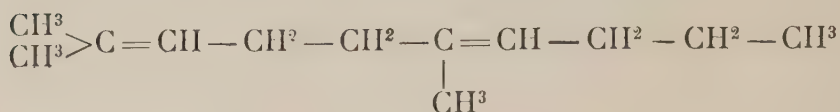
Quant au dialdéhyde malonique, les renseignements que l'on trouve dans la littérature ne permettent nullement de l'identifier.

Il résulte de là, que la déshydratation se fait nettement aux dépens de l'hydrogène du carbone 7, en donnant de l'acétone,

(1) Il faut distiller prudemment, car s'il reste un peu d'ozonide non décomposé, il se produit une forte explosion.

du butanal et de l'aldéhyde lévulique, et, si elle n'est pas exclusive, nous pouvons affirmer, en tout cas, qu'elle est prédominante.

L'hydrocarbure répond alors surtout à la formule :



Ozonide du géraniol.

Le géraniol examiné était du géraniol « pur extra de Java », obtenu en rectifiant le produit commercial ($E_{b_{12}} = 114-117^\circ$) ; la fraction principale qui distillait à $114-115^\circ$ présentait les constantes suivantes :

$$n_D^{41} = 1,47628 \text{ et } d_{41} = 0,908.$$

3 à 4 gr. de ce produit ont été soumis à l'action d'un courant d'oxygène ozoné, jusqu'à saturation par l'ozone.

En décomposant l'ozonide par l'eau, suivant le processus habituel, j'ai trouvé très abondamment de l'acétone et à peine un peu de formol.

L'huile donne très fortement la réaction du pyrrol caractéristique de l'aldéhyde lévulique, et dont la présence confirme la place des deux doubles liaisons 2 et 6.

Par conséquent, le géraniol serait bien constitué par un mélange de 2 isomères α et β , ce dernier prédominant, mais en proportions variables suivant l'origine de l'essence ; ainsi le géraniol Java serait surtout riche en isomère β , et il n'y aurait pas lieu, comme l'a proposé Verley ⁽¹⁾, de changer la formule généralement admise aujourd'hui.

D'ailleurs, en 1921, Béhal ⁽²⁾ ayant discuté l'une des expériences de Verley est arrivé à la même conclusion, en mon-

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.* (1919), 25, p. 68.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.* (1921), 29, p. 6.

trant que l'action de l'acide iodhydrique sur le géraniol en solution dans le benzène, suivie de l'action de la potasse alcoolique, donne naissance, non pas au nérol, comme le dit Verley, mais à un produit ne formant pas d'allophanate, et qui est, selon toute vraisemblance, un éther oxyde éthylique.

Quant à l'action isomérisante de l'ozone, par déplacement de la liaison double, invoquée par Verley ⁽¹⁾, elle n'a pas encore été démontrée. Il n'est pas prouvé que l'eugénol, qui dans les conditions indiquées lui a fourni de la vanilline, ne contenait pas déjà de l'isoeugénol, ou que même un traitement préalable par un alcali n'aurait pas favorisé ce passage du dérivé allylique à son isomère propénylique, isomérisation dont la facilité a été depuis longtemps signalée.

Le passage du géraniol au citronellol, réalisé récemment par les chimistes de la Maison Heine et C^{ie} de Leipzig, et cité par Verley, ne nous était pas inconnu, puisque nous l'avions déjà découvert, M. Grignard et moi, et consigné en 1922 dans un pli cacheté dont nous venons de demander l'ouverture ⁽²⁾. Mais cette transformation ne saurait nullement étayer la thèse de Verley qui prétend encore que la constitution du citronellol, comme appartenant à la série méthylénique, ne fait aucun doute.

L'action du permanganate potassique aqueux sur le citronellal avait déjà conduit Tiemann et Schmidt ⁽³⁾ à admettre l'enchaînement : $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} > \text{C} = \text{C} - \text{(I)}.$

L'intervention de l'ozone provoque la formation de produits qui indiquent que le citronellal est un mélange de la forme (I) et de l'isomère $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \end{matrix} \gg \text{C} - \text{(II)}.$ La proportion d'acétone, ou de peroxyde d'acétone, et d'acide β -méthyladipique, isolés

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.* (déc. 1924), p. 1653.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.* (avril 1925), p. 542.

⁽³⁾ *Ber.* (1896), 29, p. 903.

d'abord comme étant les uniques produits palpables du dédoublement a permis à Harries et Himmelman ⁽¹⁾ de conclure à la présence d'environ 40 0/0 de la forme (II).

Il ressort, de même, d'une étude de H. Rupe et A. Jäger ⁽²⁾, que le citronellal est bien un mélange de deux individualités chimiques différentes qui ont la constitution susmentionnée, terpinolénique et limonénique.

Ozonide du citronellol.

Le citronellol examiné provenait de l'hydrogénation sélective du géraniol, suivant les différents procédés que nous avons indiqués.

Il a été soumis à l'action de l'ozone, soit en solution aqueuse, soit en liqueur hydroacétique.

Dans le courant gazeux, on retrouve déjà de l'acétone très abondante et un peu de formaldéhyde.

Mais après ozonisation, tandis qu'avec le géraniol tout s'était dissous dans l'acide acétique aqueux, avec le citronellol, au contraire, il reste toujours une huile surnageante : le citronellol n'ayant qu'une double liaison, le produit de coupure, de poids moléculaire plus élevé que l'aldéhyde lévulique, doit être probablement, dans ces conditions, insoluble.

En outre, le citronellol obtenu sur le noir de platine, étant de plus grande pureté, a donné par l'ozone des produits qui ne présentaient pas la moindre réaction du pyrrol; c'est donc qu'il ne reste plus trace de géraniol, ce qui montre bien la sélectivité de la fixation d'hydrogène sur la double liaison 6, vraisemblablement en raison du voisinage du groupement fonctionnel.

⁽¹⁾ *Ber.* (1908), 44, p. 2187.

⁽²⁾ *Liebigs Annalen* (1914), 402, p. 149.

CHAPITRE II

OXYDATIONS QUANTITATIVES

En dosant les produits de destruction par l'eau des ozonides, on peut, dans certains cas, déterminer approximativement le pourcentage des constituants, sans qu'il soit toujours possible d'attribuer aux chiffres trouvés une signification absolue, l'analyse étant parfois très difficile en raison de la complexité des mélanges.

Voici le dispositif que j'ai utilisé :

Appareil. — L'oxygène activé, sortant de la dernière branche O de l'ozoniseur, se rend dans :

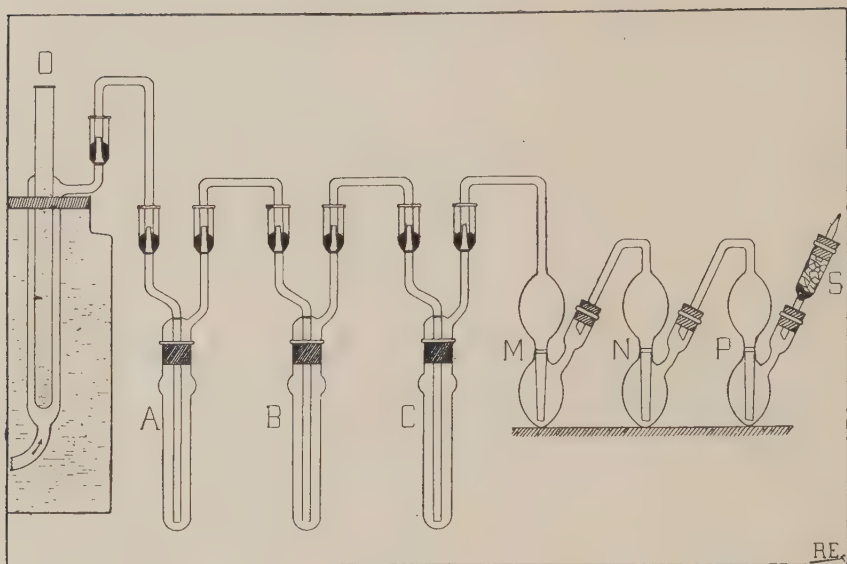
A. — Tube rodé contenant la substance à étudier (environ 1/100 de mol.), dissoute dans 5 à 10 cm³ d'acide acétique avec environ 30 % d'eau.

B et C. — Tubes rodés renfermant 8 à 10 cm³ d'eau destinée à arrêter les produits entraînés par le courant gazeux.

A, B et C sont refroidis par de la glace. L'ozone exclut l'emploi de bouchons : les joints sont réalisés au moyen de rodages ou de cuvettes à mercure.

Le courant gazeux passe ensuite dans trois barboteurs M, N et P, contenant des quantités décroissantes d'une liqueur titrée de baryte. P sert de témoin. Les dosages en retour, par l'acide chlorhydrique titré, se font directement dans les barboteurs, en présence de phénol phtaleïne.

S = tube allonge rempli de chaux sodée destinée à empêcher l'action de l'acide carbonique de l'air sur la liqueur contenue en P.



DOSAGES DE LA FORME α $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{C} -$

1° Dans la méthylhepténone naturelle.

Nous avons déjà, M. Grignard et moi, en 1922, mis indiscutablement en évidence l'existence de la forme α dans la méthylhepténone, et l'étude des produits de destruction par l'eau de l'ozonide nous avait, dès cette époque, permis de conclure à la prédominance de la forme β ; leur dosage qui présentait un grand intérêt a été, plus tard, entrepris en collaboration avec J. Dœuvre ⁽¹⁾.

L'ozonisation a été faite en solution dans CCl_4 , en refroidissant dans la glace ⁽²⁾.

On lave l'oxygène qui se dégage, dans un barboteur à eau.

⁽¹⁾ GRIGNARD, DŒUVRE et ESCOURROU, *C. R.* (1922), 177, p. 669.

⁽²⁾ Détermination quantitative exécutée et mise au point par M. Dœuvre, préparateur de chimie générale, que je suis heureux de remercier ici.

L'ozonide est décomposé par l'eau glacée, après élimination de CCl_4 dans le vide. La décomposition est achevée par chauffage à $50-60^\circ$, avec barbotage d'air. Le CO_2 provenant de la destruction de l'ozonide est recueilli dans l'eau de baryte.

Le produit d'hydrolyse de l'ozonide est distillé à la colonne pour séparer formol et acétone. Le peroxyde d'acétone est entraîné en même temps, on le sépare par filtration. Le résidu de la distillation contient acide formique, acide et aldéhyde lévulique, diacétylpropane.

Les deux premières liqueurs renferment du formol et de l'acétone. Le formol généralement en faible quantité ne peut être dosé que colorimétriquement. On a employé le réactif de Grosse-Bohle⁽¹⁾ (réactif de Schiff additionné de HCl) et on a comparé à des types à teneur connue en formol.

L'acétone a été dosée par la méthode de Messinger⁽²⁾, à l'hypoiodite alcalin, qui donne la somme formol + acétone.

Dans le résidu de la distillation, l'acide formique est totalement détruit par le procédé de Liebig⁽³⁾ (ébullition avec l'oxyde rouge de mercure). En déterminant la quantité de CO_2 dégagé que l'on recueille dans un barboteur à baryte titrée $\text{N}/10$, on en déduit l'acide formique.

L'aldéhyde lévulique est transformé, plus ou moins complètement, en acide, ce qui ne gêne pas.

Le dosage préalable de l'acidité totale donne acide formique + lévulique. Par différence, on a l'acide lévulique résultant de la destruction même de l'ozonide.

Pour doser la somme aldéhyde + acide lévulique, qui importe seule, on peut se proposer d'oxyder l'aldéhyde en acide et doser l'acide total.

La méthode à l'oxyde d'argent ne convient pas en raison de l'altérabilité du lévulate d'Ag. L'oxyde rouge de Hg. transforme l'aldéhyde en acide, en l'espace de vingt-cinq à trente

(1) *Zeit. Unter. Nahr. Genussm.* (1907), 14, p. 89.

(2) *Ber.* (1888), 21, p. 3366.

(3) *Liebigs Annalen* (1832), 3, p. 208; (1836), 17, p. 74.

heures, mais, pour que l'acide lévulique ne soit pas partiellement détruit, il faut opérer en présence d'un léger excès de baryte titrée, qu'on ajoute après destruction de l'acide formique. On titre en retour l'excès de baryte avec de l'acide lévulique titré.

Malheureusement, ce procédé qui va convenablement quand il n'y a pas autre chose dans la liqueur qu'acides formique et lévulique, ne donne pas entière satisfaction en présence de diacétylpropane. Celui-ci est, en effet, partiellement oxydé; il en résulte probablement de l'acide acétique qui vient augmenter un peu l'acidité lévulique.

On a trouvé ainsi : $19,6 \text{ }^0\text{/}_0$ de la forme α , $46,1$ d'acétone et $87,6$ d'acide lévulique total.

L'acétone et l'acide lévulique devraient être égaux et complémentaires du pourcentage en forme α . L'acétone est très déficitaire, sans doute parce qu'il y a de grosses pertes par entraînement au cours de l'ozonisation, malgré le barbotage des gaz dans l'eau.

En revanche, l'acide lévulique est sensiblement trop fort : $19,6 + 87,6 = 107,2$. Ce résultat serait cependant assez satisfaisant (puisque l'on sait d'où vient l'excédent), s'il était corroboré par l'acétone.

Le même procédé appliqué à la méthylhepténone préparée par hydrolyse du citral sur la soude à $1 \text{ }^0\text{/}_0$ a donné $22,3 \text{ }^0\text{/}_0$ de forme α , ce qui fait apparaître immédiatement que l'action isomérisante des alcalins n'est pas si importante que le pense Verley.

2° Dans l'isoamylméthylhepténol.

J'ai effectué l'ozonisation dans l'acide acétique aqueux; dans ces conditions l'acétone est peu entraînée et l'on évite la production de son peroxyde, très volatil, et impossible à rassembler complètement; grâce à la solubilité de l'acide acétique, l'absorption des produits entraînés avec lui est facile; mais l'eau oxygénée qui prend naissance attaque l'acide acétique en

donnant de l'acide formique puis du CO^2 , et c'est alors celui-ci que l'on trouve en excès.

Aussi, est-il nécessaire d'introduire une correction dont on peut déterminer l'ordre de grandeur en soumettant, au préalable, la même quantité d'acide acétique aqueux, seul, à l'action de l'ozone pendant un temps égal à la durée moyenne d'une ozonisation et en recueillant le CO^2 dégagé dans une liqueur de baryte que l'on titre en retour. L'acide formique prenant naissance est presque totalement décomposé puisque on n'en retrouve plus que très peu dans la solution acétique qui, traitée par l'oxyde rouge de Hg., ne fournit qu'une très faible quantité de CO^2 .

Pour 10 cm³ d'acide acétique et 3 à 4 grammes d'eau utilisés pour dissoudre 1/100 de molécule, la correction ne dépasse généralement pas 6 à 7 ‰ avec la teneur en ozone du courant gazeux employé⁽¹⁾.

Il peut y avoir aussi, dans ces conditions, un peu de formol entraîné, mais ordinairement très peu parce qu'il doit s'oxyder aisément en acide formique. Il est nécessaire pour réduire ces pertes par entraînement de refroidir dans de la glace.

J'ai ainsi trouvé dans l'isoamylméthylhepténol 10 à 11 ‰ environ de forme α . J. Dœuvre avait précédemment obtenu 7,4 ‰. Ayant substitué au dosage colorimétrique du formol qui, dans mon cas, présentait beaucoup d'imprécision, une variante que j'indiquerai plus loin, c'est peut-être ici la raison de cet écart.

3° Dans le géraniol.

3,08 gr. de géraniol « Java » ajoutés à 10 cm³ d'acide acétique et 3 cm³ d'eau ont été soumis à l'action de l'ozone dans l'appareil précédemment décrit.

Le volume de CO^2 , déjà dégagé pendant l'ozonisation, correspond à environ 10 ‰ de forme α .

(1) Il est probable que cette correction est encore exagérée, car on peut admettre que, tant que l'ozone trouve une double liaison pour se fixer, il n'y a pas attaque très sensible de l'acide acétique.

Après avoir mélangé les liquides des tubes A, B et C, j'ai étendu à 100 cm³ et prélevé 10 cm³ pour le dosage de l'acétone (produit d'oxydation de la forme β) que l'on sépare, comme d'habitude, par distillation, mais j'avais au préalable oxydé le formol en présence d'oxyde de Hg. par l'eau oxygénée. Dans le distillat, l'acétone est alors précipitée à l'état d'iodoforme au moyen d'un notable excès d'une liqueur titrée d'iode en milieu très alcalin; après une durée de contact exactement déterminée (15 minutes), on titre en retour par l'hyposulfite en suivant rigoureusement les indications de Messinger (*loc. cit.*)

Le dosage colorimétrique du formol par le réactif de Grosse-Bohle, qui peut, sans doute, convenir lorsqu'on n'a que des traces de formaldéhyde, ne présente aucune précision pour des teneurs supérieures à 5 % : même à de grandes dilutions, la couleur évolue trop irrégulièrement, elle est altérée par des impuretés et, en outre, la présence d'un peu d'eau oxygénée retarde beaucoup cette évolution, de telle sorte que la comparaison avec des types préparés à partir de solutions pures de formol est absolument illusoire.

Il vaut mieux oxyder ce formol au moyen d'eau oxygénée et d'oxyde rouge de Hg. par un contact suffisant, d'abord à froid; ensuite on diminue l'acidité et on fait bouillir doucement cette liqueur contenant environ dix fois la quantité théorique d'oxyde de mercure; on entraîne le CO² formé par un lent courant d'oxygène et on le recueille dans de la baryte titrée N/10 ⁽¹⁾. On obtient alors la somme formol + acide formique qui importe seule. Je m'étais d'ailleurs spécialement assuré, par un essai préalable, que l'acétone présente dans la liqueur ne venait pas, dans ces conditions, en présence de H²O², donner un peu de CO² qui fausserait les résultats. On avait déjà également reconnu que l'acide lévulique ne subit pas ainsi de décomposition appréciable.

(1) Entre le ballon et les barboteurs, il faut intercaler un bon réfrigérant ascendant pour ne pas entraîner des produits acides dans la baryte.

J'ai trouvé : Géraniol « Java » : $\left\{ \begin{array}{l} \text{forme } \alpha. \quad . \quad 22 \text{ } ^0\text{/}_0 \\ \text{forme } \beta. \quad . \quad 82 \text{ à } 83 \text{ } ^0\text{/}_0 \end{array} \right.$

4° Dans le citronellol.

Les différents citronellols obtenus à partir du géraniol « Java » par les divers procédés déjà indiqués ont été examinés.

Les dosages furent conduits de la même façon que pour le géraniol. J'ai trouvé :

Citronellol (sur Pt à froid)	{	forme α	18 $^0\text{/}_0$
à la p. ordinaire $t = 20^\circ$	{	forme β	85-86 $^0\text{/}_0$
Citronellol (sur Ni. mouillé)	Eb	fraction $_{20} = 116-118^\circ$	
sous pression, $t = 80-95^\circ$		forme α	17,5 $^0\text{/}_0$
Citronellol (sur oxyde de Pt)		forme α	15 $^0\text{/}_0$
dans le vide, $= 130^\circ$			

La précision de la méthode n'est pas suffisante pour que l'on puisse établir une différence certaine entre ces trois citronellols.

Il semble bien cependant que, du fait de l'hydrogénation, la proportion de la forme α diminue un peu (dans le géraniol initial forme $\alpha = 22,5 \text{ } ^0\text{/}_0$). Ceci pourrait être attribué à l'influence du catalyseur. Peut-être, aussi, la température intervient-elle.

Mais on ne peut pas, non plus, faire abstraction d'une autre hypothèse. Nos hydrogénations réalisées sans précautionsspéciales peuvent avoir légèrement dépassé la phase citronellol et donné un peu de diméthylctanol. Si celui-ci se fait de préférence aux dépens de la forme α , nos résultats se trouvent encore expliqués.

DOSAGE DE LA FORME LIMONÈNE DANS LE PRODUIT NATUREL

Après avoir soumis à l'ozonisation 2 gr. 72 de limonène (1/50 de mol.) ⁽¹⁾, refroidi dans la glace, en milieu hydroacétique ($5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$), il ne reste plus la moindre couche huileuse surnageante; les produits de destruction par l'eau de l'ozonide sont donc complètement solubles dans l'eau acétique. Mais lorsqu'on dilue le contenu des tubes A, B et C avec H_2O pour étendre à 100 cm^3 (liqueur E), on constate, néanmoins, l'apparition d'une émulsion blanchâtre, et il se rassemble à la surface une petite quantité d'une substance cireuse blanche ⁽²⁾ dont la proportion augmente avec le temps; il s'agit donc de produits d'oxydation qui se forment au contact de l'eau oxygénée. Cette cire prend encore naissance abondamment, lorsqu'on soumet le liquide à l'ébullition avec l'oxyde rouge de Hg. pour doser l'acide formique.

Pendant l'ozonisation, il s'est dégagé du CO_2 , lequel a réagi sur la baryte titrée contenue dans les barboteurs M et N. En dosant ensuite l'alcalinité restante par $\text{HCl N}/10$ ⁽³⁾, on trouve pour CO_2 entraîné $= 54 \text{ cm}^3$.

A 10 cm^3 de la liqueur E, on ajoute $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}^2$, 2 cm^3 de $\text{KOH } 5\%$ pour diminuer l'acidité, et un gros excès d'oxyde rouge de mercure. On laisse en contact, à froid, environ une demi-heure, puis on porte très doucement à ébullition commençante. On a vérifié que, dans ces conditions, la destruction

(1) Ses constantes qui ont été indiquées à propos de son hydrogénation sélective sont :

$$\text{Eb}_{780} = 175-176^\circ; d_{14} = 0,847; n_D^{25} = 1,4717; [\alpha]_D^{15} = +116^\circ,1.$$

(2) Cette substance est insoluble dans l'éther et la ligroïne, même à l'ébullition. Elle est un peu soluble à froid dans l'alcool, mais bien davantage à chaud. Cristallisée dans un mélange de ligroïne et d'alcool, elle fournit des lamelles cristallines, incolores, $F = 88-90^\circ$.

(3) On peut aussi neutraliser la baryte titrée par l'acide chlorhydrique, en présence de phtaléine, puis ajouter à la liqueur un peu de méthylorange et titrer le carbonate.

de l'acide formique en CO^2 est totale, c'est pourquoi il vaut mieux ne pas prolonger le chauffage pour éviter l'oxydation trop poussée des autres débris organiques qui pourraient fournir, eux aussi, un peu de CO^2 . En observant ces précautions, ce dosage recommencé plusieurs fois a toujours donné en CO^2 un nombre sensiblement constant.

Après refroidissement, on déplace le gaz carbonique par un lent courant d'oxygène que l'on lave successivement dans plusieurs barboteurs à baryte titrée; l'alcalinité du dernier servant de témoin, ne doit pas varier.

On titre en retour et on déduit CO^2 dégagé = $30,6 \text{ cm}^3$, soit 306 cm^3 (en multipliant par 10 pour rapporter à 2 gr. 72 de limonène).

Au total, en comptant le gaz carbonique déjà recueilli pendant l'ozonisation :

$$\text{CO}^2 = 54 \times 306 = 360 \text{ cm}^3$$

Or le volume théorique pour un limonène répondant uniquement à la formule admise serait de 448 cm^3 .

Par conséquent, la proportion de forme limonène dans ce produit n'est que de : $\frac{360}{448} \times 100 = 80 \%$ environ.

Ce déficit ne pouvait s'expliquer que par la présence d'une forme isomérique qu'il fallait rechercher.

Si on distille à la colonne la liqueur E contenant, en solution aqueuse étendue, les produits d'oxydation, on constate que les premières portions recueillies renferment très abondamment de l'acétone (iodoforme, réaction de Legal), et si l'on poursuit un peu cette distillation, l'eau condensée ne contient alors plus rien de cétonique (en $-\text{CO}-\text{CH}_3$) : il n'y a donc pas entraînement d'un terme plus élevé ⁽¹⁾.

(1) Il ne faut pas trop insister, cependant, sinon on risquerait de faire passer des produits incomplets qui absorberaient aussi de l'iode compté alors, à tort, comme ayant réagi sur l'acétone.

Cette acétone caractérise l'enchaînement : $=C<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$. Son dosage, effectué par la méthode de Messinger (*loc. cit.*), fait apparaître environ 12 % de terpinolène.

Il reste 8 % d'indéterminé, très vraisemblablement de l' α -terpinène qui peut prendre très facilement naissance par isomérisation du terpinolène. J'ai bien pu mettre nettement en évidence, par la réaction du pyrrol (copeau de sapin), une γ -dicétone résultant de l'oxydation, mais sa présence ne saurait constituer un argument sérieux en faveur de l' α -terpinène, puisqu'elle pourrait être aussi bien caractéristique du terpinolène.

On peut être certain, néanmoins, que *le limonène examiné est bien un mélange d'isomères contenant au moins les deux formes limonénique et terpinolénique.*

CINQUIÈME PARTIE

HYDROGÉNATION DES NITRILES DANS LE VIDE

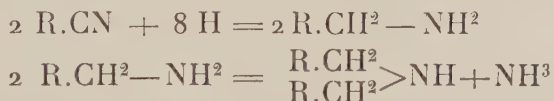
MÉTHODE DE SYNTHÈSE DES ALDIMINES

En hydrogénant les nitriles par la méthode Sabatier et Senderens, ou bien sur le nickel mouillé, ou encore sur le noir de platine ou le palladium colloïdal, au lieu de former seulement l'amine primaire attendue :



on a, en réalité, un mélange de l'amine primaire et secondaire $(\text{R.CH}^2)^2\text{NH}$, où celle-ci est généralement prédominante, et même, ordinairement, l'amine primaire prend naissance en trop petite quantité pour que l'on puisse recourir normalement à cette méthode pour la préparer.

MM. Sabatier et Senderens ont pensé, pour expliquer cette réaction, à une action dédoublante du métal :

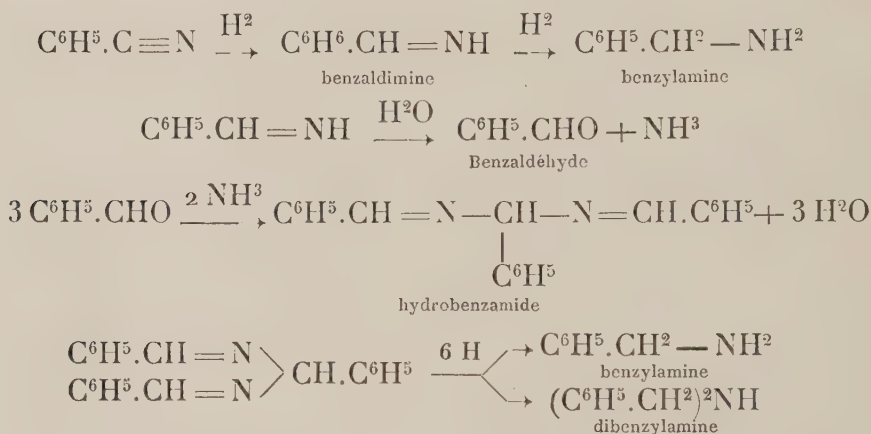


Paal et Gerum ⁽¹⁾, qui ont appliqué, les premiers, au benzonitrile leur méthode générale d'hydrogénation par le palladium colloïdal en milieu hydro-alcoolique, ont obtenu un mélange de benzylamine, de dibenzylamine, d'ammoniac et un peu

(1) *Ber.* (1909), 42, p. 1554.

d'aldéhyde benzoïque, et ils se sont préoccupés de l'origine de la dibenzylamine; ils attribuent sa présence à l'action réciproque de l'aldéhyde benzoïque et de l'ammoniac, issus de l'hydrolyse de l'imine, qui donne de l'hydrobenzomide, laquelle, par réduction ultérieure, fournit le mélange de benzylamine et de dibenzylamine.

Voici alors le processus réactionnel admis par certains auteurs, Paal et Gërüm (*loc. cit.*), Rupe et Becherer ⁽¹⁾, von Braun ⁽²⁾ pour expliquer la présence de ces deux dérivés :



Mais cette hypothèse ne donne pas une explication toujours satisfaisante de la formation de l'amine secondaire, puisque, comme l'a montré Mignonac ⁽³⁾, en effectuant la réduction, en milieu anhydre, on arrive à des résultats identiques sans constater la présence d'aldéhyde benzoïque.

Nous avons pensé, M. Grignard et moi, qu'en appliquant aux nitriles l'hydrogénation sous pression réduite il serait peut-être possible d'orienter la réaction vers la formation d'amine primaire. Les premiers résultats ont vite montré qu'il n'en est rien. L'abaissement de la pression, au contraire,

⁽¹⁾ *Helv. Chim. Acta.* (1923), p. 880.

⁽²⁾ *Ber.* (1923), 56, p. 1988.

⁽³⁾ *C. R.* (1920), 471, p. 114.

favorisant le départ d'ammoniac tend à donner, plutôt, l'amine secondaire.

Mais, par contre, sous des vides suffisants, l'hydrogénation s'arrête à la première phase, en donnant le terme aldimine :



et dans des conditions convenables cette réaction se produit seule.

On connaissait déjà des corps $R.CH = N.R$, tels que la benzylbenzaldimine : $C^6H^5.CH = N - CH^2.C^6H^5$, mais les aldimines : $R.CH = NH$ n'avaient pu encore être préparées. A notre connaissance, seul Busch ⁽¹⁾ a pu isoler le chlorhydrate de benzaldimine $C^6H^5.CH = NH.HCl$, mais n'a pu obtenir la base à l'état libre.

Dans le procédé Sabatier et Senderens, on peut, avec Mignonac (*loc. cit.*), admettre qu'il y a bien hydrogénation fractionnée du nitrile et formation intermédiaire d'imine, mais celle-ci, particulièrement instable, comme on le sait, sous l'influence de la température élevée (180 à 200°), doit se condenser immédiatement avec élimination de gaz ammoniac pour donner, dans le cas des nitriles aromatiques, tout au moins, l'hydramide correspondante dont l'hydrogénation ultérieure fournit les amines secondaire et primaire, et c'est la résultante de ces réactions que l'on peut seule observer :



Récemment, Mignonac ⁽²⁾, pour tourner la difficulté, a essayé de réaliser l'hydrogénation en milieu liquide (soit dans l'alcool absolu, soit dans l'éther anhydre) pour éviter l'influence néfaste de la température. Il n'a fixé que la quantité d'hydro-

⁽¹⁾ Ber. (1896), 29, p. 2137.

⁽²⁾ C. R. (1920), 171, p. 115.

gène théorique, afin de ne pas bloquer complètement la liaison multiple (1 mol. de H. pour 1 mol. de nitrile). Mais l'évaporation lente du solvant favorise le départ d'ammoniac et il n'a pu isoler qu'un mélange de benzylamine et de benzalbenzylamine.

Il n'en est plus de même si l'on pratique l'hydrogénation suivant le procédé et dans l'appareil décrits en tête de ce mémoire. En raison de la très courte durée de contact avec le catalyseur, l'imine ne se décompose pas dans le vide, à la température relativement basse où l'on peut alors opérer, et, condensée aussitôt, il est possible de la saisir avant qu'elle n'ait eu le temps d'évoluer.

Mais on pourrait encore admettre que l'on a dans le vide, non pas une hydrogénation par étapes, mais un équilibre entre une action hydrogénante et une déshydrogénation, puisque, comme l'ont montré MM. Sabatier et Gaudion ⁽¹⁾ et Mailhe et de Godon ⁽²⁾, on peut revenir aux nitriles par déshydrogénation des amines sur le nickel :



Nous avons opéré sur des termes élevés (benzonitrile, cyanure de benzyle) pour éviter les difficultés de condensation dans le vide; dans ces cas, la réaction présente une grande netteté, les imines étant plus stables et donnant des produits de condensation d'autant moins complexes que le résidu supportant la fonction imine est plus électro-négatif. Pour les nitriles de poids moléculaire moindre, il faudrait refroidir avec un mélange neige carbonique/acétone ou dans l'air liquide; la possibilité d'arrêter l'hydrogénation à la première phase doit encore subsister, et nous nous proposons d'en faire la preuve.

(1) *C. R.* (1917), 165, p. 224.

(2) *Bull. Soc. Chim.* (1917), 21, p. 278.

OBTENTION DES ALDIMINES

1° PHÉNYLÉTHANALDIMINE

Le cyanure de benzyle soumis à l'hydrogénation dans le vide avait les caractéristiques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eb}_{19} = 117-118^{\circ} \\ \text{Eb}_{760} = 230-231^{\circ} \end{array} \right. \quad n_D^{12} = 1,5265 \text{ (33}^{\circ}11') \text{ (}^1\text{)} \quad d_{17} = 1,010.$$

Dans un premier essai, j'ai suivi approximativement la fixation d'hydrogène par la variation de l'indice réfractométrique. La réduction fut réalisée sur l'oxyde de platine monté sur ponce, comme catalyseur.

Après un premier passage à 165° sous 240 mm., le produit recueilli marque $n_D^{12} = 1,5352$ (31°30'); l'hydrogénation se poursuit encore dans un deuxième passage $n_D^{12} = 1,5377$ (31°) et l'indice demeure ensuite sensiblement constant, même si le produit est repassé sur le catalyseur.

Quelques petits cristaux blancs d'acide phénylacétique, $F = 75-76^{\circ}$, se séparent dans le liquide par suite d'une trace d'humidité accidentellement introduite.

Si l'on insiste en élevant la température (vers 190°), l'hydrogénation va, alors, plus loin comme le montre la brusque variation de l'indice $n_D^{12} = 1,5248$ (33°30'), et à la rectification on constate qu'il s'est formé de nouveaux corps très différents du cyanure de benzyle :

1° Vers 140°, on sépare un peu d'éthylbenzène qui, rectifié sur Na, passe à 135-136° ;

2° 195-197° : une petite quantité de β -phényléthylamine : $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2 - \text{NH}_2$ qui, traitée par HCl, donne un chlorhydrate $F = 217^{\circ}$;

3° 213-215° : c'est la plus grosse fraction ; donne un chlor-

(1) Déviation angulaire au réfractomètre de Pulfrich.

hydrate F = vers 180° en se sublimant. Par distillation à la pression ordinaire, il y a légère décomposition avec perte d'ammoniac : c'est de la phényléthanaldimine, comme nous le verrons plus loin ;

4° Au-dessus de 215° , faible portion de produits supérieurs.

Dans ce dernier passage la réduction a donc franchi une nouvelle étape : l'indice après avoir atteint un maximum a déchu brusquement.

Donc, contrairement à ce que l'on constate d'ordinaire, la fixation d'hydrogène sur le cyanure de benzyle a d'abord donné un corps d'indice de réfraction plus élevé que celui du produit initial. Il y avait lieu de se demander si cette élévation ne correspondait pas à des valeurs différentes des incréments de N dans les fonctions nitrile et imine et il convenait, dans un nouvel essai, d'arrêter la réduction à la première phase pour l'étude du produit ainsi formé.

Aldimine. — La catalyse réalisée cette fois à 200° sous 220 mm. donne un produit : $n_D^{20} = 1,5402$ ($30^{\circ}30'$) (l'indice ne varie pas par un nouveau passage).

Le liquide recueilli se prend intégralement en une masse blanche, par addition de HCl ; ce chlorhydrate traité par l'eau subit une hydrolyse facile en donnant une huile. Il fond vers 180° avec sublimation (tandis que le chlorhydrate de l'amine primaire fond à 217°).

A la rectification, tout passe intégralement à $212-214^{\circ}$ sous 750 mm. (avec légère perte de NH^3 correspondant à la formation d'un peu d'hydrobenzamide). N'ayant effectué qu'un seul passage sur le catalyseur, il n'y a plus trace d'éthylbenzène comme précédemment.

Il est intéressant de constater la netteté des différences des points d'ébullition.

Nitrile : $C^6H^5.CH^2.C \equiv N$	Eb = 230° .	. { $\Delta Eb = 16-17^{\circ}$
Aldimine : $C^6H^5.CH^2.CH = NH$	Eb = $213-214^{\circ}$	
Amine primaire : $C^6H^5.CH^2.CH^2-NH^2$	Eb = $195-197^{\circ}$	{ $\Delta Eb = 16-19^{\circ}$

Remarquons que le point d'ébullition de l'imine tient exactement le milieu entre ceux du nitrile et de l'amine primaire, ce qui nous fournit une indication sur sa grandeur moléculaire.

La double liaison carbone-azote plus résistante à l'action du brome qu'une liaison éthylénique ordinaire ne le fixe pas ou très peu.

Polymère de l'aldimine. — Cette imine est relativement stable contrairement à la benzaldimine (du benzonitrile) que nous décrirons plus loin, et dont la durée de vie est plus courte par suite d'une évolution assez rapide avec départ d'ammoniac.

Elle peut se conserver plusieurs jours en vase clos. Mais exposée à l'air, et sur une grande surface, elle se transforme entièrement, au bout de quelques jours, en une masse cristallisée en magnifiques feuillets incolores. $F =$ vers $83-85^{\circ}$ (en se sublimant). Ce n'est donc pas de l'acide phénylacétique ($F = 76^{\circ},5$ et soluble dans l'éther) qui pourrait provenir de l'oxydation à l'air de l'aldéhyde résultant d'une hydrolyse de l'imine, mais bien un polymère.

Ces cristaux sont insolubles dans l'éther ordinaire, et cette remarque permet de les débarrasser des traces d'acide phénylacétique ou d'huiles pouvant les imprégner.

Insolubles dans l'alcool froid, dans la ligroïne, ils se dissolvent à chaud dans ces solvants, mais, comme ils ne reprécipitent plus par refroidissement, on peut supposer qu'ils subissent par chauffage une transformation avec perte d'eau. Il est, en effet, nécessaire d'évaporer le solvant et de laisser réhydrater à l'air pour retrouver le polymère initial.

Cette imine placée, au contraire, dans le vide sulfurique, même étalée sur une grande surface, s'est conservée plusieurs jours, tandis qu'un témoin à l'air libre s'était rapidement polymérisé. Dans les mêmes conditions, mais dans l'air sec, elle donne, assez lentement, une masse visqueuse diffu-

rente des cristaux qui se forment à l'air libre, probablement parce que, en l'absence d'humidité, ne pouvant évoluer vers le polymère, type aldéhydate : $[C^6H^5.CH^2.CH=NH + H^2O]^3$, la transformation en type hydrobenzamide avec départ d'ammoniac doit être alors prédominante.

Analyse du polymère. — Je l'ai purifié par lavages à l'éther ; on sèche ensuite sur brique poreuse, puis dans le vide sulfurique, mais comme il semble se produire alors une légère efflorescence, correspondant à une perte d'eau, il vaut mieux ne pas prolonger le séjour dans l'exsiccateur que l'on n'utilisera que pour chasser les dernières traces d'éther.

0,3002 substance ont donné : $CO^2 = 0,780$; $H^2O = 0,218$.

	C %	H %
d'où : Trouvé. . .	70,90	8,06
pour : $[C^6H^5.CH^2.CH=NH + H^2O]^3$. Calculé. . .	70,07	8,03
pour : $C^6H^5.CH^2.CH=N$ $C^6H^5.CH^2.CH=N > CH.CH^2.C^6H^5$. Calculé	84,70	7,05
pour : $C^6H^5.CH^2.CH=NH$. Calculé.	80,6	7,47

On voit donc, nettement, qu'il y a bien eu polymérisation avec fixation d'eau pour donner un type aldéhydate.

Nous admettrons qu'il s'agit du trimère par analogie avec les autres types d'aldéhydats d'ammoniac ⁽¹⁾, car il ne nous a pas été possible de déterminer son poids moléculaire en raison de son insolubilité à froid dans les différents solvants. L'ébullioscopie, seule possible ici, ne donnerait pas d'indication valable ; comme l'a montré Aschan (*loc. cit.*), il y a dissociation et l'on obtient alors des chiffres bien trop faibles.

(1) Voir ASCHAN, *Ber.* (1915), 48, p. 874, ou *Bull. Soc. Chim.* (1916), p. 549 (extraits).

Hydrolyse de l'imine. — En traitant quelques gouttes du produit par KOH 5 %, à l'ébullition, j'ai constaté, au bout d'un moment, un dégagement d'ammoniac. Après refroidissement, on acidule par SO^4H^2 , et l'on perçoit l'odeur fraîche, puissante et caractéristique de l'aldéhyde phényléthylique. (L'action de l'alcali doit donner, en même temps, un mélange d'aldéhyde et d'alcool selon la réaction de Cannizaro.)

Mais il convient de remarquer que cette réaction d'hydrolyse ne se produit pas avec la facilité généralement admise pour les imines; le chauffage avec l'eau, à la pression ordinaire, n'est pas suffisant pour développer l'odeur de l'aldéhyde phényléthylique. Peut-être que l'alcali favorisant le départ d'ammoniac donne d'abord un composé du type hydrobenzamide dont l'hydrolyse présenterait plus de difficultés. Il se peut, encore, que cette difficulté d'hydrolyse soit un peu spéciale à ces imines aromatiques en raison du caractère électro-négatif du résidu supportant la fonction imine. Mignonac ⁽¹⁾ a indiqué, en effet, que la fonction imine était d'autant plus stable vis-à-vis de l'eau, que ce caractère électro-négatif était plus accentué.

Par conséquent, l'hydrogénation dans le vide du cyanure de benzyle peut donner intégralement l'aldimine qu'il est possible d'isoler dans ces conditions.

On obtient les mêmes résultats en employant le Ni. sur ponce très finement granulée; mais avec un catalyseur très actif il est nécessaire d'opérer sous un meilleur vide.

Cette aldimine, en absorbant l'humidité atmosphérique, subit une transformation lente et à peu près intégrale pour donner un polymère : $[\text{C}^8\text{H}^9\text{N} + \text{H}^2\text{O}]^n$ (vraisemblablement $n=3$). Ce sont ces produits de polymérisation que l'on avait toujours obtenus dans les tentatives d'isolement de ces aldimines par les procédés dont on disposait jusqu'à présent.

(1) C. R. (1920), 170, p. 936.

2° BENZALDIMINE

Je suis parti d'un benzonitrile dont les constantes étaient les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eb}_{35} = 94-96^{\circ} \\ \text{Eb}_{760} = 191^{\circ} \end{array} \right. \quad n_D^{11} = 1,53432 (31^{\circ}40') \quad d_{14} = 1,014$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé : } 31,59 \\ \text{Calculé : } 31,673^{(1)} \end{array} \right.$$

L'hydrogénation fut réalisée, cette fois, sur le Ni. et dans le vide. Ce catalyseur avait été obtenu par réduction de l'oxyde de nickel préparé par calcination d'un mélange de nitrate pur et de ponce très finement granulée. La réduction ne fut pas opérée dans le tube même qui devait servir à la catalyse ; aussi, pour éviter que le métal ne manifestât ensuite, au contact de l'air, ses propriétés pyrophoriques, on le laissa refroidir dans un lent courant de CO^2 , et il fut conservé dans l'alcool méthylique.

Dans un premier essai, la réduction ayant été effectuée à 140° sous 50 mm., le liquide recueilli avait une réaction très nettement alcaline, une forte odeur ammoniacale, et un indice de réfraction en augmentation très sensible : $n_D^{11} = 1,5642 (25^{\circ}50')$.

Par HCl, il donne un chlorhydrate fondant vers 235° (sans fusion instantanée) ; c'est vraisemblablement un produit souillé d'impuretés. A la rectification on isole, en effet :

1° Rien avant 183° .

2° $183-187^{\circ}$. C'est l'amine primaire : $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{NH}^2$, donnant un chlorhydrate $F = 248^{\circ}$, mais elle est souillée par un peu d'imine dont le point d'ébullition n'est pas cette fois suffisamment éloigné, pour permettre, comme dans le cas du cyanure de benzyne, de la séparer.

(1) En prenant la valeur de l'azote pour un nitrile aromatique, donnée par Eisenlohr : $N = 3,790$.

Par refroidissement et exposition à l'air de ce liquide, il y a formation rapide de cristaux fondant vers $85-90^{\circ}$; abandonnés quelques jours dans un exsiccateur à SO^4H^2 , on constate un accroissement du point de fusion jusqu'à $103-105^{\circ}$; il s'agit d'un peu d'hydrobenzamide ($F = 110^{\circ}$) encore imparfaitement purifiée, et qui a pris naissance, comme nous le verrons plus loin, par condensation de l'imine avec perte d'ammoniac sous l'influence de la chaleur.

3^o Entre $190-195^{\circ}$, il passe très peu de nitrile ayant échappé à la réduction (pas de réaction avec HCl).

4^o Vers $300-305^{\circ}$, portions supérieures, à forte odeur ammoniacale, et qui montrent que, dans cet essai, malgré la température et la pression relativement basses, la réduction est allée trop loin.

Donc, même dans le vide, avec ce catalyseur au Ni ., l'hydrogénation d'un nitrile est encore très intense.

Pour la modérer, je disposais des deux facteurs : pression et température.

C'est surtout sur la pression qu'il fallait agir, puisque, pour l'abaissement de la température, on est limité par les points d'ébullition du corps en expérience et des produits secondaires de la réaction qui risqueraient d'encrasser et de paralyser trop vite le catalyseur par condensation à sa surface.

Hydrogénation du benzonitrile sous un bon vide. —

Le vide fut réalisé, cette fois, au moyen de la pompe à moteur de Gaiffe, et malgré le débit de celle-ci, il ne put être inférieur à $10-13$ mm, en raison de l'arrivée de l'hydrogène et de la tension de vapeur des corps à la température de l'expérience.

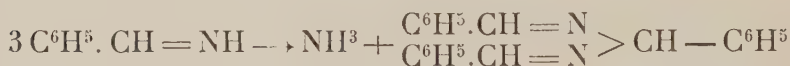
Le liquide ainsi recueilli sous $10-11$ mm., à une température inférieure à 175° , sent à peine l'ammoniac (tandis que, sous le même vide, si l'on élève la température à 210° , l'odeur ammoniacale intense réapparaît; on voit donc qu'il y a intérêt à se tenir en dessous d'une température limite).

Ce liquide $n_D^{12} = 1,5725$ ($23^{\circ}20'$) est surtout constitué par

de la benzaldimine. Il se prend intégralement en masse par addition de HCl, $F = 203-204^{\circ}$ (au lieu de 181° indiqué par Busch).

Ce chlorhydrate, exposé à l'air, commence à se colorer en rose au bout d'une demi-heure, et on perçoit l'odeur de benzaldéhyde, signe d'une hydrolyse. Comme l'imine dont il dérive, ce chlorhydrate est bien moins stable que celui que j'avais précédemment obtenu à partir de la phényléthanal-dimine; aussi Busch ⁽¹⁾, qui avait réussi à le préparer directement, n'a jamais pu isoler la base à l'état libre.

Propriétés de la benzaldimine. — Elle se polymérise rapidement à l'air en donnant des cristaux (aiguilles), très solubles dans l'éther à froid. C'est de l'hydrobenzamide résultant du départ de gaz ammoniac suivant :



J'ai montré que, dans les mêmes conditions, la phényléthanal-dimine fournit uniquement, au contraire, des cristaux (feuilletés) correspondant à une polymérisation avec fixation d'eau, pour donner un type « aldéhydate d'ammoniac » :



En raison de l'instabilité plus grande de la benzaldimine, la condensation avec départ de NH^3 devient la réaction tout à fait prédominante, et la seule qu'il soit possible d'observer. On retrouve ainsi la différence caractéristique entre les aldéhydes aromatiques et les autres au point de vue de leur condensation avec l'ammoniac.

Si l'on essaie de distiller cette imine à la pression ordinaire, elle se décompose avec dégagement abondant d'ammoniac, et sur l'extrémité de la tubulure latérale du ballon de Wurtz on

(¹) Ber. (1896), 29, p. 2137.

recueille par refroidissement des cristaux fondant vers 105° (hydrobenzamide).

Cette benzaldimine n'est pas stable, même à la température ordinaire. Si on veut la conserver en vase clos, après deux jours, on constate en le débouchant une forte odeur ammoniacale et, si l'on détermine alors l'indice de réfraction, on remarque une régression ($n_D^{13} = 1,5670$ (24°40')) qui prouve bien que cette imine évolue. Sa durée de vie est néanmoins suffisante pour permettre de la saisir et de fixer ses constantes.

Analyse de l'imine. — Elle a été effectuée, peu après sa préparation, sur des prises d'essais prélevées dans des petites ampoules scellées, au moment de sa sortie de l'appareil à catalyse.

0,270 gr. de substance ont donné : $\text{CO}^2 = 0,785$; $\text{H}^2\text{O} = 0,167$

	C %	H %
	—	—
d'où : Trouvé :	79,3	6,87
pour : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}=\text{NH}$ Calculé :	80,00	6,66
pour : $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}=\text{N} \\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}=\text{N} \end{matrix} > \text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5$ Calculé :	84,5	6,04

Constantes : $d_{13} = 1,009$ $n_D^{12} = 1,5725$

Pour le calcul de la réfraction moléculaire, l'incrément de N dans le groupement $=\text{NH}$ n'a pas été déterminé puisque ces corps n'avaient pu encore être isolés. Nous avons pris la valeur de l'azote dans le cas imine substituée $\text{N} = 3,776$ (1).

Réfraction moléculaire : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} \quad . \quad 34,27 \\ \text{Calculé} \quad . \quad 33,767 \end{array} \right.$

L'exaltation d'une demi-unité serait due à la conjugaison de la double liaison avec le noyau.

(1) EISENLOHR, *Spektrochemie Organischer Verbindungen*, Stuttgart, p. 64.

Poids moléculaire. — Il a été déterminé dans le benzène cryoscopique (sans thiophène). Pt de congélation = $+4^{\circ}27$.

0 gr. 500 de benzaldimine ont été dissous dans 26,1 gr. C^6H^6 .
Trouvé pour le point de congélation de ce mélange : $+3^{\circ}50$.

Donc abaissement : $4,27 - 3,50 = 0^{\circ}77$

$$\text{d'où : } M = \frac{100 \times 0,500 \times 50}{0,77 \times 26,1} = 124$$

Or le P.M. de l'imine est égal à 105, tandis que celui de l'hydrobenzamide égale 298.

Le chiffre trouvé est donc un peu fort pour l'imine. Mais cet accroissement est dû à la présence d'un peu d'hydrobenzamide, l'imine ayant déjà évolué, comme le confirme aussi l'indice de réfraction, cette détermination ayant été faite seulement un jour et demi après la préparation.

CONCLUSIONS

Cette nouvelle méthode d'hydrogénation dans le vide, dont j'avais déjà montré les avantages en l'appliquant pour la première fois, en 1922, à la réduction catalytique de nos méthylhepténols tertiaires, ouvre un vaste champ de recherches. Les quelques résultats obtenus mettent déjà nettement en évidence l'intérêt de ce nouveau procédé qui permet de réduire l'activité des catalyseurs par abaissement de la pression ; sa douceur m'a permis de préparer des corps nouveaux qu'il n'était pas possible, jusqu'à présent, d'isoler ou même de saisir, en opérant dans les conditions ordinaires. Si la fixation d'hydrogène est ainsi moins active, elle est, en revanche, infiniment plus sélective.

L'appareil indiqué peut être encore perfectionné, et c'est dans cette voie, ainsi que vers de nouvelles applications de la méthode, que je me propose d'orienter mes futures recherches.

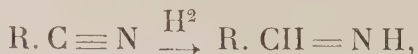
Les méthylhepténols soumis à la réduction, dont plusieurs étaient encore inconnus, ont été préparés par action des organo-magnésiens sur la méthylhepténone naturelle. J'ai caractérisé la plupart de ces carbinols par leur éther acétique, mais, pour certains, leur facilité de déshydratation constitue un obstacle sérieux à l'étherification et l'emploi de divers moyens ne m'a pas toujours conduit au résultat.

J'ai rencontré dans l'hydrogénation de ces carbinols une réaction de coupure : sous l'influence du catalyseur, ils peuvent se dédoubler, plus ou moins, pendant la réduction, à la manière des aldols, en régénérant la méthylhepténone. Ce dédoublement cétonique croît avec le degré de substitution de l'atome de carbone voisin du groupement fonctionnel, et avec le poids du radical introduit dans la molécule de méthylhepténone.

Le platine, même à froid, favorise ce dédoublement. Sur la ponce nikelée, à 200°, par la méthode Sabatier et Senderens, la réaction de déshydratation de ces alcools devient prédominante et même exclusive, et l'on n'obtient, au lieu des nouveaux alcools tertiaires hydrogénés, que des hydrocarbures saturés. Seul l'emploi du vide permet d'atteindre, avec d'excellents rendements, le résultat désiré.

Pour le citral, le limonène, le géraniol, j'ai montré que l'on peut ainsi, aisément, malgré la température élevée, réaliser des hydrogénations sélectives qu'il n'était encore possible d'effectuer qu'à des températures relativement basses, ou à la température ordinaire, avec des catalyseurs fatigués et des procédés de réduction modérés. Dans le cas du limonène, cette sélectivité a été, dans le vide, tellement manifeste qu'elle a permis de déceler la présence d'une impureté.

Pour l'hydrogénation des nitriles, les avantages du vide sont encore plus éclatants, puisque l'on peut ainsi, dans des conditions convenables, obtenir uniquement les aldimines :



corps qu'on ne savait pas encore isoler parce que, à la pression ordinaire, ils évoluent, plus ou moins rapidement, soit vers le type hydramide avec départ d'ammoniac, soit vers le type aldéhydate d'ammoniac.

Enfin, la constitution des composés utilisés a été soigneusement étudiée au moyen de l'ozone.

L'examen des méthylhepténols a prouvé l'existence de l' α -méthylhepténone; on la rencontre dans l'essence de lémon-grass, ou plus abondamment dans la méthylhepténone sous-produit de la préparation de la pseudo-ionone. Il résulte de là que les alcools terpéniques naturels qui, par dégradation fournissent de la méthylhepténone, peuvent contenir les deux formes α et β en proportions variables. Néanmoins, nos résultats ne nous permettent pas de nous associer aux conclusions de Verley. Les méthylhepténones « naturelles », quelle que soit leur origine, paraissent bien être des mélanges en équilibre des formes α et β , mais la forme α y est toujours en proportion assez faible, sans doute inférieure, dans tous les cas, à 25 $\frac{0}{100}$.

De même, le produit obtenu par hydrogénation sélective du géraniol « Java » appelé citronellol, en raison de l'analogie de ses propriétés avec celles de cet alcool et qui devrait être le rhodinol synthétique, puisque le géraniol, point de départ, avait sa liaison éthylénique en 2, s'en éloigne sensiblement. Il est alors logique d'admettre que le citronellol, qui à l'état naturel est un mélange des isomères α et β , doit avoir la double liaison en 2, comme le prétendaient Tiemann et Schmidt, tandis que le rhodinol naturel de Barbier et Bouveault ne serait pas son inverse optique, mais il aurait une autre constitution restant encore à déterminer, et qui pourrait être, vraisemblablement, celle de l'isomère α (double liaison 1) que l'on trouve parfois plus abondant dans certains produits naturels.

APPENDICE

Nous montrerons pour terminer que ces résultats catalytiques s'accordent parfaitement avec les théories physico-chimiques les plus récentes de Langmuir, de Lewis, de Ridéal et d'Armstrong.

Voici l'explication que nous avons primitivement adoptée⁽¹⁾ :

A la pression ordinaire, le catalyseur adsorbe à la fois l'hydrogène et l'alcool éthylénique. Sur la partie adsorbée de l'alcool, il fonctionne alors, à partir d'une certaine température, comme catalyseur de déshydratation. D'autre part, l'alcool adsorbé empêche le renouvellement de l'hydrogène sur le métal, et la catalyse hydrogénante est faible ou même nulle. Aux faibles pressions, au contraire, l'hydrogène, seul, est adsorbé et l'on n'obtient plus que la catalyse hydrogénante. La vitesse de cette réaction paraît être conditionnée surtout par la vitesse de désorption, qui est plus accrue par l'abaissement de la pression que par l'élévation de la température.

Ce phénomène d'adsorption doit être ici, en réalité, plus complexe, et il faudrait s'inspirer de la distinction établie par Langmuir entre les adsorbants inertes, comme le charbon de bois, et, dans notre cas, la pierre ponce ou la silice, et les adsorbants actifs, comme les métaux divisés (nickel ou oxyde

(1) GRIGNARD et ESCOURROÛ, *C. R.* (1923), 177, p. 93.

de platine). Et cela nous conduirait à considérer deux sortes d'adsorption : l'une primaire, sélective et déterminée par l'affinité chimique ; l'autre, secondaire, non spécifique et dépendant de la température des adsorbants et des substances adsorbées. Les deux sortes d'adsorption se différencient bien aux basses pressions, parce que la première, dont dépend la catalyse hydrogénante, s'accroît rapidement avec la pression, jusqu'à une valeur de saturation, tandis que la seconde, qui détermine le phénomène de déshydratation, n'est pas limitée par la saturation de la surface et s'accroît sans arrêt jusqu'à des pressions beaucoup plus hautes que dans le premier cas. Les deux adsorptions interviennent à la fois, mais la seconde deviendrait sensiblement nulle dans le vide.

Mais on pourrait simplement admettre, aussi, que seul l'hydrogène est adsorbé à la surface du catalyseur. La vitesse d'hydrogénation est, comme l'ont montré Bodenstein et ses collaborateurs ⁽¹⁾, proportionnelle à l'épaisseur de cette couche gazeuse adsorbée, qui est faible dans le vide où, comme l'a prouvé Langmuir ⁽²⁾, les relations entre la pression et la vitesse de réaction obtenues par Bodenstein sont encore vraies ; d'où, grande vitesse de diffusion à travers la pellicule d'hydrogène où a lieu la réaction, et, par conséquent, hydrogénation relativement rapide. Comme la substance ne demeure que très peu de temps en contact avec le catalyseur, l'action déshydratante de la ponce serait nulle.

En tout cas, la diminution de la vitesse générale de l'hydrogénation serait variable avec la nature des substances hydrogénées, et ne serait pas davantage fonction directe de l'abaissement de la pression. Elle dépendrait des attractions relatives entre le catalyseur et :

- 1° Les parties non saturées de la molécule organique ;
- 2° L'hydrogène ;

⁽¹⁾ *Zeit. f. phys. Chem.*, (1907), 60, p. 61.

⁽²⁾ *Am. Chem. Soc.* (1915), 37, p. 1162.

3° Les autres parties quelconques de la molécule organique, qui, bien qu'elles ne soient pas nécessairement susceptibles d'hydrogénation, sont fortement orientées vers le catalyseur.

Ces attractions varient différemment avec l'abaissement de la pression, et la variation de la vitesse de réduction serait la résultante du jeu réciproque de ces différentes réactions.

Pour expliquer la plus grande sélectivité de l'hydrogénation dans le vide, nous supposerons, comme Lewis ⁽¹⁾, les étapes suivantes :

$H + Pt$ donne H atomique sur les molécules de la substance à la surface du catalyseur ; au contact du Pt chargé d' H , il y a chocs d'où résulte l'hydrogénation. On peut imaginer que la formation du complexe par adsorption d' H sur le catalyseur a lieu à une très grande vitesse, et que la vitesse de réaction dépend du nombre des chocs entre les molécules non saturées et le catalyseur hydrogéné ; c'est pourquoi l'hydrogénation n'est pas aussi active dans le vide, mais, par contre, l'intensité de ces chocs, aux basses pressions, ne serait plus suffisante pour permettre la fixation d'hydrogène indistinctement sur toutes les fonctions ou doubles liaisons de la substance. Sous les vides très poussés, seules seraient saturées les doubles ou triples liaisons très faciles à hydrogéner.

On pourrait dire encore que la vie moyenne des molécules sur la surface du catalyseur, qui est la période pendant laquelle elles restent attachées, étant de plus courte durée dans le vide, ne permettrait la fixation d'hydrogène que sur les fonctions de la substance qui le réclament avec le plus d'avidité.

Les travaux les plus récents de Hardy, Langmuir, Adams ⁽²⁾, concernant l'adsorption ou la formation de couches superficielles de molécules, ont établi que dans de semblables couches d'adsorption, généralement de l'épaisseur d'une mo-

(1) *Chem. Soc.* (1920), 117, p. 633.

(2) *Proc. R. Soc. A.* (1921), 99, p. 336, et (1922), 101, p. 452, 516.

lécule, les molécules sont orientées, certains groupes étant de préférence dirigés vers la surface absorbante.

Et, dans l'hydrogénation des composés contenant plusieurs centres de non saturation, comme c'était le cas pour le citral, le limonène, le géraniol, l'orientation de certains groupes vers la surface du catalyseur, qui serait encore plus marquée dans le vide, expliquerait la nature plus sélective du phénomène.

Il ne serait pas davantage impossible de supposer que le phénomène de déshydrogénation, plus intense dans le vide, viendrait se superposer à la catalyse hydrogénante.

L'ensemble des résultats fournis par les recherches que nous poursuivons nous permettra, peut-être, de décider en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	1
PREMIÈRE PARTIE. — Technique de la méthode	7
CHAPITRE PREMIER. — Appareil. Procédé	7
CHAPITRE II. — Préparation des catalyseurs.	12
DEUXIÈME PARTIE. — Hydrogénation des méthylhepténols. .	17
CHAPITRE PREMIER. — Synthèse de quelques alcools tertiaires éthyléniques dérivés de la méthylhepténone naturelle. .	17
CHAPITRE II. — Réduction des méthylhepténols	29
I. Par les procédés ordinaires : 1° Méthode au platine . .	29
2° Méthode au nickel	37
II. Dans le vide	43
Alcools tertiaires saturés	45
CHAPITRE III. — Sur la coupure des méthylhepténols dans leur réduction par les moyens ordinaires.	51
TROISIÈME PARTIE. — Hydrogénations sélectives.	57
CHAPITRE PREMIER. — Hydrogénation sélective du citral. . .	58
CHAPITRE II. — Hydrogénation sélective du géraniol. . . .	61
CHAPITRE III. — Hydrogénation sélective du limonène. . .	70
QUATRIÈME PARTIE. — Etude des constitutions par l'ozone. .	75
CHAPITRE PREMIER. — Oxydations qualitatives	80
CHAPITRE II. — Oxydations quantitatives.	89
CINQUIÈME PARTIE. — Hydrogénation catalytique des nitriles dans le vide.	99
Obtention des aldimines	103
CONCLUSIONS.	113
APPENDICE.	117

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Fluorescence et Phosphorescence.

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD.
J. THOVERT.
R. LOCQUIN.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE LYON,
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 14 Mai 1925

LE RECTEUR,
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
J. CAVALIER

